

**BİYOKÜTLENİN BOR KATALİZÖRLERİ VARLIĞINDA
HİDROTHERMAL DÖNÜŞÜMÜ**

**HYDROTHERMAL CONVERSION OF BIOMASS IN THE
PRESENCE OF BORON CATALYSTS**

KUBİLAY TEKİN

**Prof. Dr. SEMA BEKTAŞ
Tez Danışmanı**

**Doç. Dr. SELHAN KARAGÖZ
İkinci Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

DOKTORA TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2013

KUBİLAY TEKİN'in hazırladığı “Biyokütlenin Bor Katalizörleri Varlığında Hidrotermal Dönüşümü” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI**’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman :.....
(Prof. Dr. Sema BEKTAŞ)

Üye :.....
(Doç. Dr. Çiğdem ARPA ŞAHİN)

Üye :.....
(Doç. Dr. Serdar ABACI)

Üye :.....
(Doç. Dr. Lokman UZUN)

Üye :.....
(Doç. Dr. Turgay TAY)

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **DOKTORA TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof.Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

04 / 02 / 2013

Kubilay TEKİN

ÖZET

BİYOKÜTLENİN BOR KATALİZÖRLERİ VARLIĞINDA HİDROTERMAL DÖNÜŞÜMÜ

KUBİLAY TEKİN

Doktora, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. SEMA BEKTAŞ

İkinci Tez Danışmanı: Doç. Dr. SELHAN KARAGÖZ

Şubat 2013, 147 sayfa

Biyokütlenin hidrotermal yöntemle sıvı yakıtlara ve/veya değerli kimyasallara dönüşümü önemli bir termokimyasal işlemdir. Bu işlemin yüksek nem içeriğine sahip biyokütlelere uygulanabilmesi, atık maddelerin tekrar işlenebilmesi, piroliz gibi işlemlerden daha düşük enerji kullanımı ve yüksek enerji verimliliği gibi üstünlükleri vardır. Biyokütlenin hidrotermal dönüşümü son yılların kapsamlı araştırma konusu olmuştur. Özellikle hidrotermal işlemde katalizör kullanımı ile ilgili araştırmalar sürekli artış göstermektedir. Bu çalışmada, odunsu biyokütlenin (sarıçam ve doğu kayını) hidrotermal dönüşümünde kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sodyum perborat monohidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), disodyum oktaborat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve borik asit (H_3BO_3) katalizör olarak kullanılmıştır. Deneyler kritik altı su koşullarında 250, 300 ve 350°C ve bu sıcaklıklarda oluşan basınçlarda (4,0, 8,5, 16,5 MPa) gerçekleştirilmiştir. Bor bileşiklerinin katalitik performanslarının karşılaştırılması ve değerlendirilmesi için deneyler aynı koşullarda katalizörsüz olarak da gerçekleştirilmiş, katalizörlerin ürün dağılımına ve biyo-yağ bileşimine etkisi incelenmiştir. Hidrotermal işlem sonucu elde edilen biyo-yağlar gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile analiz edilmiştir. Katalizörlerin karakterizasyonu Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ve X-ışını kırınımı (XRD) analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Biyo-yağ verimi açısından yüksek katalitik aktivite gösteren kolemanitin kullanılmasıyla elde edilen biyo-yağların ayrıca Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) ve nükleer manyetik rezonans (NMR) analizleri gerçekleştirilmiştir. Kolemanit katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen biyo-çarların yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Biyokütle, enerji, bor, hidrotermal dönüşüm, kritik altı su, biyo-yağ, biyo-çar.

ABSTRACT

HYDROTHERMAL CONVERSION OF BIOMASS IN THE PRESENCE OF BORON CATALYSTS

KUBİLAY TEKİN

Doctor of Philosophy, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. SEMA BEKTAŞ

Co-supervisor: Assoc. Prof. Dr. SELHAN KARAGÖZ

February 2013, 147 pages

The conversion of biomass into liquid fuels and/or valuable products via hydrothermal processing is an important thermochemical process. The advantages of this process are its applicability for high-moisture-content bio-mass, ability to co-process the biomass with waste materials, use of lower temperatures than processes such as pyrolysis, and high energy efficiency. Hydrothermal conversion of biomass has been the objective of extensive research in recent years. Especially, there has been a continuing increase in the number of researches concerning the use of catalysts in the hydrothermal processing of biomass. In this study, we report the results of the conversion of woody biomass (Scotch pine and Oriental beech) using colemanite ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sodium perborate monohydrate ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), disodium octaborate tetrahydrate ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and boric acid (H_3BO_3) as catalysts. The experiments were carried out under sub-critical water conditions at 250, 300, and 350°C and the corresponding pressures of these temperatures (4.0, 8.5, 16.5 MPa). To compare and evaluate the catalytic performance of the boron compounds, the experiments were also performed under identical conditions without any catalysts. The effect of catalysts on the product distributions and bio-oil compositions were investigated. The bio-oils obtained by hydrothermal process were analyzed by a gas chromatograph-mass spectrometer (GC-MS). Characterization of the catalysts were done by Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area and X-ray diffraction (XRD) analysis. Fourier transform infrared (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR) analysis of the bio-oils obtained using colemanite, which showed a high catalytic activity in terms of bio-oil yield, were also carried out. The bio-chars obtained at 300°C with colemanite were characterized by scanning electron microscopy (SEM).

Keywords : Biomass, energy, boron, hydrothermal conversion, sub-critical water, bio-oil, bio-char.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının danışmanlığını üstlenen, birlikte çalışmaktan mutluluk duyduğum, bana neredeyse tüm akademik yaşamım içerisinde gerekli ortamı hazırlayan değerli hocam Prof. Dr. Sema BEKTAŞ'a en içten duygularıyla özel teşekkürlerimi iletmek istiyorum. Sevgili danışman hocam sizi tanıma fırsatını ilk kez lisans eğitimim sırasında bulmuştum. Bilgi ve tecrübelerinizden faydalanmaya akademik yaşamımın daha başında başlayıp yanınızda yüksek lisans yaparak devam ettim. Şimdi ise doktora tezimi sizin danışmanlığınız altında tamamlıyorum. Siz sadece bilimsel çalışmalarda değil karşılaştığım tüm zorluklarda kapınızı hep açtınız. Her şey için çok teşekkür ederim.

Akademik hayatta ilerlemem için beni her zaman teşvik eden, sadece bir hoca gibi değil bazen bir ağabey, bazen en yakın dost gibi davranan, eş danışmanım Doç. Dr. Selhan KARAGÖZ 'e en derin ve içten şükranlarımı iletmek istiyorum. Değerli hocam siz hep yanımda oldunuz, bilgi ve tecrübelerinizi benimle paylaştınız ve beni hep desteklediniz. Bundan sonrasında ise bu yolda birlikte yürümeye devam edeceğimizi düşünüyorum.

İhtiyaç duyduğum her konuda ilgi ve yardımlarını gördüğüm sayın hocam Doç. Dr. Çiğdem ARPA ŞAHİN'e, beni her zaman destekleyen Dr. İlnur DURUKAN'a ve Atomik Spektroskopi ve Çevre Analizi araştırma grubunun tüm değerli üyelerine teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca akademik yaşamım boyunca katkılarını hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli hocam Doç. Dr. Lokman UZUN'a teşekkür ederim.

Yine bu çalışmanın her aşamasında dostluğu ve yardımlarıyla yanımda olan ve bu çalışmanın gerçekleşmesinde önemli katkıları bulunan canım arkadaşım Arş. Gör. Mehmet AKALIN'a çok teşekkür ederim.

Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü'ne (BOREN) maddi desteğinden dolayı teşekkür etmek istiyorum (Proje No: 2010-Ç0263).

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

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL VE ONAY SAYFASI.....	i
ETİK	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Biyokütle	4
2.2. Biyokütlenin Enerji Kaynağı Olarak Kullanımı	6
2.3. Biyokütle Bileşenlerinin Kimyasal Yapısı	7
2.3.1. Selüloz	8
2.3.2. Hemiselüloz.....	9
2.3.3. Lignin.....	10
2.3.4. Ekstraktifler	11
2.4. Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri.....	12
2.4.1. Biyokimyasal Dönüşüm Teknolojileri	13
2.4.2. Termokimyasal Dönüşüm Teknolojileri.....	13
2.4.2.1. Piroliz.....	14
2.4.2.2. Hidrotermal İşlem.....	16
2.4.2.2.1. Kritik Altı ve Kritik Üstü Su.....	18
2.4.2.2.2. Hidrotermal Sıvılaştırma.....	20
2.4.2.2.3. Hidrotermal Gazlaştırma	28

2.4.2.2.4. Hidrotermal Karbonlaştırma	29
2.4.2.3. Yakma	31
2.5. Literatürü Gözden Geçirme.....	32
2.5.1. Hidrotermal Sıvılaştırma	32
2.5.2. Katalitik Hidrotermal Sıvılaştırma	33
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
3.1. Kullanılan Hammadde ve Katalizörler	35
3.1.1. Hammaddeye Yapılan Analizler	35
3.1.1.1. Kısmi Analiz	35
3.1.1.1.1. Nem Tayini	35
3.1.1.1.2. Uçucu Madde Tayini.....	36
3.1.1.1.3. Kül Tayini	36
3.1.1.1.4. Sabit Karbon Miktarı Tayini	37
3.1.1.2. Kimyasal Bileşen Analizi	37
3.1.1.2.1. Ekstraktif Madde Tayini	37
3.1.1.2.2. Hemiselüloz Analizi	38
3.1.1.2.3. Lignin Analizi	38
3.1.1.2.4. Selüloz Analizi	39
3.1.1.3. Elementel Analiz	39
3.1.1.4. FTIR Analizi	39
3.1.1.5. Hammaddelerin Yüzey Analizi	40
3.1.2. Katalizörlerin Özellikleri ve Analizleri.....	40
3.1.2.1. Yüzey Alanı Ölçümleri	40
3.1.2.2. XRD Analizi.....	41
3.2. Biyokütlenin Hidrotermal Dönüşümü.....	41
3.3. Hidrotermal İşlem Sonucu Elde Edilen Ürünlere Yapılan Analizler	45

3.3.1. Elementel Analiz	45
3.3.2. Hafif ve Ağır Biyoyağların GC-MS Analizi	46
3.3.3. FTIR Analizi.....	46
3.3.4. NMR Analizi	46
3.3.5. Biyoçarların Yüzey Analizi	47
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	48
4.1. Hammadde Analizi.....	48
4.2. Katalizör Analizi	49
4.2.1. Yüzey Alanı Ölçümleri.....	49
4.2.2. XRD Analizi	49
4.3. Biyokütlenin Hidrotermal Dönüşümü.....	53
4.3.3. Sarıçam Talaşının Hidrotermal Dönüşümü.....	53
4.3.3.1. Kolemanitin Etkisi	53
4.3.3.2. Sodyum Perborat Monohidratın Etkisi	81
4.3.3.4. Disodyum Oktaborat Tetrahidratın Etkisi	87
4.3.3.5. Borik Asitin Etkisi	92
4.3.4. Doğu Kayını Talaşının Hidrotermal Dönüşümü	96
4.3.4.1. Kolemanitin Etkisi	96
4.3.4.2. Sodyum Perborat Monohidratın Etkisi	121
4.3.4.3. Disodyum Oktaborat Tetrahidratın Etkisi	126
4.3.4.4. Borik Asitin Etkisi	130
5. SONUÇLAR	134
KAYNAKLAR.....	138
ÖZGEÇMİŞ	147

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Katı yakıtların hidrojen/karbon ve oksijen/karbon oranlarına göre sınıflandırılması (Jones et al., 2006).	5
Şekil 2.2. Selülozun yapısı (Basu, 2010).....	8
Şekil 2.3. Hemiselülozun temel yapıtaşları (Ren and Sun, 2010).	9
Şekil 2.4. Tipik bir hemiselüloz olan ksilanın molekül yapısı (Basu, 2010).....	10
Şekil 2.5. Ligninin monomer yapıları (Lu and Ralph, 2010).....	10
Şekil 2.6. Lignin polimerinin bir kesitinin model yapısı (Xu and Etcheverry, 2007).	11
Şekil 2.7. Biyokütle dönüşüm teknolojileri.	12
Şekil 2.8. Hidrotermal işlem sonucunda elde edilen hafif biyo-yağ ve ağır biyo-yağ.	17
Şekil 2.9. Suyun basınç-sıcaklık faz diyagramına göre hidrotermal işlem bölgeleri (Peterson et al., 2008).	19
Şekil 2.10. Dekarboksilasyon ile oksijenin yapıdan uzaklaştırılması.	24
Şekil 2.11. 5-(Hidroksimetil)furfural oluşumu için önerilen iki farklı yol (Rosatella et al., 2011).	25
Şekil 2.12. Heksozlardan oksijen uzaklaştırılmasıyla oluşan C ₆ -hidrokarbonlarının etanolle karşılaştırmalı olarak kaynama noktaları. Şekildeki bileşikler: 2,5-dimetilfuran (DMF, 1); D-fruktoz (2), 5-hidroksimetilfurfural (HMF, 3); 2,5-dihidroksimetilfuran (4); 2-metil,5-hidroksimetilfuran (5); 2-metilfuran (6); furfural alcohol (7); 2,5-dihidroksimetiltetrahidrofuran (8); ve 2,5-dimetiltetrahidrofuran (9). Nature Publishing Group izni ile kullanılmıştır (Román-Leshkov et al., 2007).	26
Şekil 2.13. Karbonhidratlardan 5-(hidroksimetil)furfural eldesi ve önemli kimyasallara dönüşümü (Rosatella et al., 2011 ve Ståhlberg et al., 2011).	27
Şekil 2.14. D-Glukozun hidrotermal karbonlaşması için önerilen reaksiyon mekanizması (Kubo, 2011; Baccile et al., 2009).	31

Şekil 3.1.	Yüksek basınç yüksek sıcaklık reaktörünün şematik gösterimi.	41
Şekil 3.2.	Yüksek basınç yüksek sıcaklık reaktör sistemin görünümü.....	42
Şekil 3.3.	Biyokütlenin hidrotermal dönüşümü: a) Biyokütle tartımı; b) Reaktör haznesi açılmış otoklava biyokütlenin konulması; c) Sistemin çalıştırılması; d) Hidrotermal işlem sonrası elde edilen katı ve sıvı ürünler.....	43
Şekil 3.4.	Hidrotermal işlem sonucu elde edilen ürünlerin ayırma ve ekstraksiyon prosedürü.	44
Şekil 3.5.	Odunsu biyokütleden hafif biyo-yağ ve ağır biyo-yağ eldesi.....	45
Şekil 4.1.	Kolemanitin ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) XRD analizi.	51
Şekil 4.2.	Sodyum perborat monohidratın ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) XRD analizi.	51
Şekil 4.3.	Disodyum oktaborat tetrahidratın ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) XRD analizi.....	52
Şekil 4.4.	Borik asitin (H_3BO_3) XRD analizi.	52
Şekil 4.5.	Sarıçam talaşından katalizörsüz ve ağ. % 5, 10, ve 20 oranlarında kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında elde edilen ürünlerin dağılımı.....	54
Şekil 4.6.	Sarıçam talaşından ağ. % 10 kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) katalizörü kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerle karşılaştırması.	57
Şekil 4.7.	Katalizörsüz ve kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında 300°C 'de elde edilen hafif biyo-yağların GC-MS spektrumları.	60
Şekil 4.8.	Katalizörsüz ve kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında 300°C 'de elde edilen ağır biyo-yağların GC-MS spektrumları.	61
Şekil 4.9.	Lignoselülozik biyokütlenin hidrotermal ortamdaki olası bozunma mekanizması.	66
Şekil 4.10.	Sarıçam talaşının ve 300°C 'de hidrotermal işlem sonucu elde edilen hafif biyo-yağların FTIR spektrumları.	67
Şekil 4.11.	Sarıçam talaşının ve 300°C 'de hidrotermal işlem sonucu elde edilen ağır biyo-yağların FTIR spektrumları.	68

Şekil 4.12. Sarıçam talaşının ve 300°C'de hidrotermal işlem sonucu elde edilen biyo-çarların FTIR spektrumları.	68
Şekil 4.13. Sarıçam talaşının 300°C'de kolemanit varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen hafif biyo-yagın ¹ H-NMR analizi.	70
Şekil 4.14. Sarıçam talaşının 300°C'de kolemanit varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ağır biyo-yagın ¹ H-NMR analizi.	76
Şekil 4.15. Sarıçam talaşının ve a) 250°C, b) 300°C ve c) 350°C'de hidrotermal işlem sonrası elde edilen biyo-çarların SEM görüntüleri.	79
Şekil 4.16. Sarıçam talaşının ve a) 250°C, b) 300°C ve c) 350°C'de kolemanit varlığında hidrotermal işlem sonrası elde edilen biyo-çarların SEM görüntüleri.	80
Şekil 4.17. Sarıçam talaşından ağ. % 10 sodyum perborat monohidrat (NaBO ₃ .H ₂ O) katalizörü kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerle karşılaştırması.	82
Şekil 4.18. Katalizörsüz ve sodyum perborat monohidrat (NaBO ₃ .H ₂ O) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen hafif biyo-yagların GC-MS spektrumları.	85
Şekil 4.19. Katalizörsüz ve sodyum perborat monohidrat (NaBO ₃ .H ₂ O) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen ağır biyo-yagların GC-MS spektrumları.	86
Şekil 4.20. Sarıçam talaşından ağ. % 10 disodyum oktaborat tetrahidrat (Na ₂ B ₈ O ₁₃ .4H ₂ O) katalizörü kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerle karşılaştırması.	87
Şekil 4.21. Katalizörsüz ve disodyum oktaborat tetrahidrat (Na ₂ B ₈ O ₁₃ .4H ₂ O) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen hafif biyo-yagların GC-MS spektrumları.	90
Şekil 4.22. Katalizörsüz ve disodyum oktaborat tetrahidrat (Na ₂ B ₈ O ₁₃ .4H ₂ O) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen ağır biyo-yagların GC-MS spektrumları.	91

- Şekil 4.23.** Sarıçam talaşından ağ. % 10 borik asit (H_3BO_3) katalizörü kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerle karşılaştırması. 92
- Şekil 4.24.** Katalizörsüz ve borik asit (H_3BO_3) katalizörü varlığında $300^\circ C$ 'de elde edilen hafif biyo-yağların GC-MS spektrumları. 94
- Şekil 4.25.** Katalizörsüz ve borik asit (H_3BO_3) katalizörü varlığında $300^\circ C$ 'de elde edilen ağır biyo-yağların GC-MS spektrumları..... 95
- Şekil 4.26.** Doğu kayını talaşından katalizörsüz ve ağ. % 5, 10, ve 20 oranlarında kolemanit ($CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$) katalizörü varlığında elde edilen ürünlerin dağılımı..... 97
- Şekil 4.27.** Doğu kayını talaşından ağ. % 10 kolemanit ($CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$) katalizörü kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerle karşılaştırması..... 99
- Şekil 4.28.** Katalizörsüz ve kolemanit ($CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$) katalizörü varlığında $300^\circ C$ 'de elde edilen hafif biyo-yağların GC-MS spektrumları. 102
- Şekil 4.29.** Katalizörsüz ve kolemanit ($CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$) katalizörü varlığında $300^\circ C$ 'de elde edilen ağır biyo-yağların GC-MS spektrumları. 103
- Şekil 4.30.** Lignoselülozik biyokütlenin hidrotermal ortamdaki olası bozunma mekanizması (Tekin et al., 2012). 107
- Şekil 4.31.** Doğu kayını talaşının ve $300^\circ C$ 'de hidrotermal işlem sonucu elde edilen hafif biyo-yağların FTIR spektrumları..... 108
- Şekil 4.32.** Doğu kayını talaşının ve $300^\circ C$ 'de hidrotermal işlem sonucu elde edilen ağır biyo-yağların FTIR spektrumları..... 109
- Şekil 4.33.** Doğu kayını talaşının ve $300^\circ C$ 'de hidrotermal işlem sonucu elde edilen biyo-çarların FTIR spektrumları. 109
- Şekil 4.34.** Doğu kayını talaşının $300^\circ C$ 'de kolemanit varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen hafif biyo-yağın 1H -NMR analizi..... 111
- Şekil 4.35.** Doğu kayını talaşının $300^\circ C$ 'de kolemanit varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ağır biyo-yağın 1H -NMR analizi. 116

- Şekil 4.36.** Doğu kayını talaşının ve a) 250°C, b) 300°C ve c) 350°C'de hidrotermal işlem sonrası elde edilen biyo-çarların SEM görüntüleri. 119
- Şekil 4.37.** Doğu kayını talaşının ve a) 250°C, b) 300°C ve c) 350°C'de kolemanit varlığında hidrotermal işlem sonrası elde edilen biyo-çarların SEM görüntüleri. 120
- Şekil 4.38.** Doğu kayını talaşından ağ. % 10 sodyum perborat monohidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) katalizörü kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerle karşılaştırması. 122
- Şekil 4.39.** Katalizörsüz ve sodyum perborat monohidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen hafif biyo-yağların GC-MS spektrumları..... 124
- Şekil 4.40.** Katalizörsüz ve sodyum perborat monohidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen ağır biyo-yağların GC-MS spektrumları..... 125
- Şekil 4.41.** Doğu kayını talaşından ağ. % 10 disodyum oktaborat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) katalizörü kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerle karşılaştırması. 126
- Şekil 4.42.** Katalizörsüz ve disodyum oktaborat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen hafif biyo-yağların GC-MS spektrumları..... 128
- Şekil 4.43.** Katalizörsüz ve disodyum oktaborat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen ağır biyo-yağların GC-MS spektrumları..... 129
- Şekil 4.44.** Doğu kayını talaşından ağ. % 10 borik asit (H_3BO_3) katalizörü kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerle karşılaştırması. 130
- Şekil 4.45.** Katalizörsüz ve borik asit (H_3BO_3) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen hafif biyo-yağların GC-MS spektrumları. 132
- Şekil 4.46.** Katalizörsüz ve borik asit (H_3BO_3) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen ağır biyo-yağların GC-MS spektrumları..... 133

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1.	Suyun sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olarak fizikokimyasal özellikleri (Bröll et al., 1999).....	18
Çizelge 2.2.	Biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılmasında oluşan temel bileşikler.	23
Çizelge 4.1.	Hammaddelerinin kısmi ve kimyasal bileşen analizleri.....	48
Çizelge 4.2.	Hammaddelerinin elementel bileşimleri.....	48
Çizelge 4.3.	Katalizörlerin yüzey alanı ölçüm sonuçları.	49
Çizelge 4.4.	Katalizörlere ait XRD patern tayini.	50
Çizelge 4.5.	Sarıçam talaşının 300°C'de kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ürünlerin elementel analizi.	58
Çizelge 4.6.	Sarıçam talaşının 300°C'de kolemanit varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen hafif biyo-yağın GC-MS analizi.....	62
Çizelge 4.7.	Sarıçam talaşının 300°C'de kolemanit varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ağır biyo-yağın GC-MS analizi.	64
Çizelge 4.8.	Sarıçam talaşının 300°C'de sodyum perborat monohidrat ($\text{NaBO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ürünlerin elementel analizi.	83
Çizelge 4.9.	Sarıçam talaşının 300°C'de disodyum oktaborat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ürünlerin elementel analizi.	88
Çizelge 4.10.	Sarıçam talaşının 300°C'de borik asit (H_3BO_3) katalizörü varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ürünlerin elementel analizi.	93
Çizelge 4.11.	Doğu kayını talaşının 300°C'de kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ürünlerin elementel analizi.	100

- Çizelge 4.12.** Doğu kayını talaşının 300°C’de kolemanit varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen hafif biyo-yagın GC-MS analizi..... 104
- Çizelge 4.13.** Doğu kayını talaşının 300°C’de kolemanit varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ağır biyo-yagın GC-MS analizi. 106
- Çizelge 4.14.** Doğu kayını talaşının 300°C’de sodyum perborat monohidrat katalizörü varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ürünlerin elementel analizi. 123
- Çizelge 4.15.** Doğu kayını talaşının 300°C’de disodyum oktaborat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ürünlerin elementel analizi. 127
- Çizelge 4.16.** Doğu kayını talaşının 300°C’de borik asit (H_3BO_3) katalizörü varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ürünlerin elementel analizi. 131

1. GİRİŞ

Enerji ihtiyacı, artan nüfus ve hızla gelişen sanayinin bir sonucu olarak sürekli artmaktadır. Özellikle sanayi devrimiyle birlikte petrol, kömür, doğal gaz gibi fosil yakıtların tüketimi artarken günümüzün en önemli sorunlarından biri olan çevre kirliliğini de beraberinde getirmiştir. Fosil yakıtların kullanımı sonucunda CO, CO₂, NO_x, SO_x, CH₄ gibi çevreye zararlı, sera etkisine sebep olan gazlar atmosfere salınmakta ve küresel ısınma meydana gelmektedir. Küresel ısınmanın çoğunlukla CO₂ kaynaklı olduğu düşünülmektedir ve yapılan hesaplamalarda CO₂ derişiminin artışı esas alınır (Gündüz, 2008). Özellikle atmosfere salınan CO₂ miktarı kontrol altına alınmadığı sürece küresel ısınma ve bunun sonucu olarak iklim değişikliği kaçınılmaz bir hale gelip insanlığın geleceğini tehdit edecektir. Fosil yakıtların çevreye verdiği zararların yanı sıra sonlu olması, dünyadaki petrol rezervlerinin azalmaya başlamış olması ve yakın gelecekte tükenecek olması nedeniyle alternatif enerji kaynakları arayışı ve kullanımı hızlanmıştır (Tekin and Karagöz, 2013).

Biyokütle dünya üzerinde yaşayan ya da yakın zamanda yaşamış tüm canlıları ve bunların atıklarını içine alan bir terimdir. Fosil yakıtlara alternatif olarak biyokütle yüksek kullanım potansiyeli ile geleceğin en önemli enerji kaynaklarından birisidir (McKendry, 2002; Tekin and Karagöz, 2012). Biyokütlenin avantajlarından biri temiz bir enerji kaynağı olmasıdır. Bitkilerin fotosentez yoluyla atmosferden aldığı CO₂, bitkinin enerji kaynağı olarak kullanılması sonucunda tekrar atmosfere verilmektedir. Atmosferden alınan CO₂ tekrar atmosfere verildiğinden dolayı ek bir CO₂ salınımı olmamaktadır. Biyokütlenin bir avantajı da yenilenebilir olmasıdır. Fosil yakıtların oluşumu milyonlarca yıl sürerken, biyokütle kaynağı olarak kullanılan bitkiler aylar ya da yıllarla ifade edilen sürelerde oluşmaktadır. Bitkiler doğrudan biyokütle kaynağı olarak kullanılabilirdiği gibi bitkisel atıklar, endüstriyel atıklar, evsel atıklar, hayvansal atıklar gibi ekonomik değeri düşük çeşitli hammaddeler de biyokütle kaynağı olarak kullanılabilir. Gelişmiş ülkelerde özellikle biyokütleden yakıt elde edilmesi konusunda önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Mısır gibi bitkilerden etanol eldesi, kanola gibi yağlı bitkilerden ya da atık yağlardan biyodizel elde edilmesi gibi uygulamalar hızla artmaktadır.

Giriş

Dünya toplam bor rezervinin yaklaşık % 70'i Türkiye'de bulunmaktadır. Sağlık sektörü, metalurji, enerji sektörü gibi çok çeşitli kullanım alanı bulunan borun ticari açıdan daha verimli ve daha değerli bir şekilde kullanılması ülkemiz açısından büyük önem taşımaktadır. Bor bileşikleri katalizör olarak çoğu organik reaksiyonda kullanılmasına rağmen biyokütleden çeşitli dönüşüm teknolojileri ile yakıtlar ve değerli kimyasallar elde edilmesinde daha önce kullanılmamıştır. Hidrotermal yöntem "Hidrotermal Upgrading" olarak bilinen ve ilk defa 1980'lerde Shell Petrol şirketi tarafından kullanılan en önemli biyokütle dönüşüm teknolojilerinden birisidir. Bu yöntemde biyokütlenin sıcaklıkla parçalanması su içerisinde gerçekleşmektedir. Biyokütlenin hidrotermal yöntemle dönüşümünde suyun fizikokimyasal özellikleri değişir. Örneğin, dielektrik sabiti yüksek sıcaklıklarda azalır. Bu nedenle normal koşullarda polar su ile apolar organik maddeler ve gazlar karışmaz iken süperkritik koşullarda su, apolar maddeler için iyi bir çözücü haline gelebilmektedir. Suyun iyonik karakteri arttığı için asit-baz ile katalizlenen reaksiyonları kolaylaştırabilir (Elliott, 2011). Ayrıca, çoğu biyokütle önemli ölçüde su içerir. Hidrotermal yöntemin kullanılmadığı durumlarda hammaddelerin önce kurutulması gerekir. Bu durum endüstriyel uygulamalarda ek maliyet anlamına gelir. Bu nedenlerle biyokütlenin hidrotermal yöntemle kıymetli ürünlere dönüştürülmesi günümüzün önemli çalışma konularından birisidir.

Sunulan tez çalışmasında yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütleden büyük ölçüde nasıl faydalanılacağı ve temiz enerji ve değerli kimyasalların üretiminde verimin nasıl artırılacağı sorularına bor mineral ve bileşiklerinin katalizör olarak kullanılmasıyla cevap aranmıştır. Biyokütle olarak mobilya endüstrisi atıklarından sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) ve doğu kayını (*Fagus orientalis* L.) talaşları kullanılmıştır. Biyokütlelerin kısmi analizleri (nem tayini, uçucu madde tayini, kül tayini, sabit karbon miktarı tayini) ile kimyasal bileşen analizleri (ekstraktif madde, lignin, selüloz ve hemiselüloz tayini) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca hammaddelere elementel analiz, Fourier dönüşümlü infrared (FTIR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi yapılmıştır. Odunsu biyokütlenin (sarıçam ve doğu kayını) hidrotermal dönüşümünde kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sodyum perborat monohidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), disodyum oktaborat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve borik asit (H_3BO_3) katalizör olarak kullanılmıştır. Deneyler kritik altı su koşullarında 250, 300 ve 350°C ve bu

Giriş

sıcaklıklarda oluşan basınçlarda (4.0, 8.5, 16.5 MPa) gerçekleştirilmiştir. Katalizör kullanımının başlıca amacı biyoyakıt ve değerli kimyasalların eldesinde önemli bir yeri olan biyo-yağların verimlerinin artırılması olduğundan bor katalizörlerinin etkisinin ortaya konulabilmesi için biyo-yağ verimi esas alınmıştır. Biyo-yağ veriminin maksimum olduğu katalizör miktarı her iki odun türünde kolemanitin kullanılmasıyla belirlenmiştir. Bu amaçla hammaddelerin ağırlıkça % 5, 10 ve 20'lik oranlarında kolemanit eklenmiş ve 250, 300 ve 350°C'de hidrotermal dönüşüm gerçekleştirilmiştir. Biyo-yağ verimi açısından en uygun katalizör miktarı her iki biyokütle çeşidi için ağırlıkça % 10 olarak tespit edilmiş ve bütün katalizörler ağırlıkça % 10 miktarda kullanılmıştır. Bor katalizörlerinin katalitik etkilerinin değerlendirilmesi için deneyler aynı koşullarda katalizörsüz olarak da gerçekleştirilmiş, kullanılan katalizörlerin ürün dağılımına ve biyo-yağ bileşimine etkisi incelenmiştir.

Hidrotermal dönüşüm sonucunda biyokütleden, biyo-çar olarak adlandırılan katı ürün, biyo-yağ olarak adlandırılan sıvı ürün ve gaz ürün elde edilmiştir. Sıvı ürün, oksijen içeriği az, hidrofobik özelliğe sahip, yüksek enerji potansiyeline sahip organik bir sıvıdır. Bu sıvının içeriği kullanılan biyokütlenin yapısına ve uygulanan işlemin şartlarına bağlı olarak değişir. Sıvı ürün içerisinde yüzlerce bileşik bulunabilmektedir. Bu sıvı ürün, ağır petrol yakıtları yerine doğrudan kömürle beraber kullanılabilir ya da çeşitli teknolojiler kullanılarak yüksek kaliteli yakıt haline getirilebilir (Savage et al., 2010).

Bu çalışmada elde edilen biyo-yağlar elementel ve gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile analiz edilmiştir. Katalizörlerin karakterizasyonu Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ve X-ışını kırınımı (XRD) analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen biyo-çarlara elementel analiz yapılmış ve üst ısıl değerleri tespit edilmiştir. Buna ilaveten seçici olarak kolemanit katalizörü varlığında elde edilen biyo-çarların yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiş ve katalizörsüz olarak elde edilen biyo-çarlarla kıyaslanmıştır.

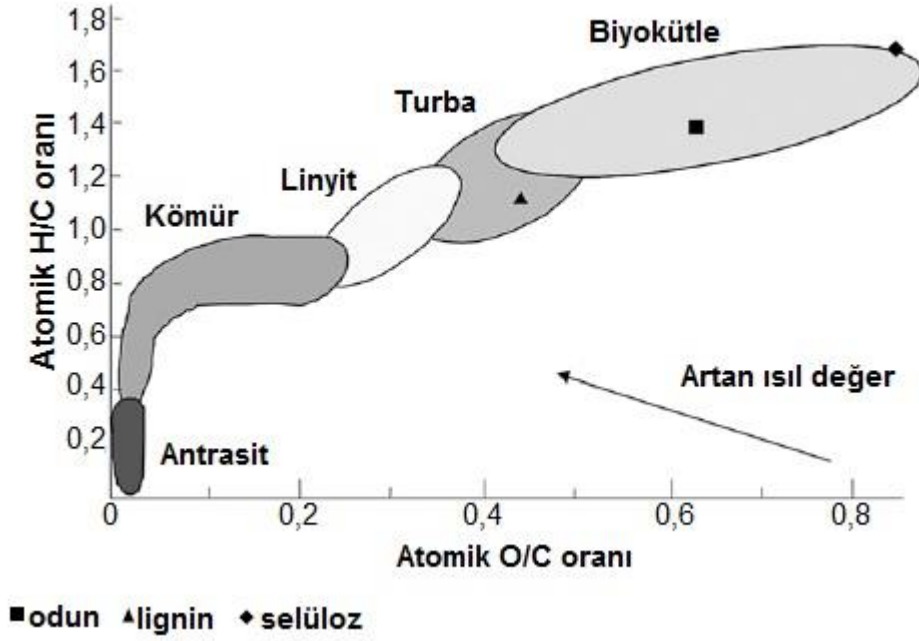
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Biyokütle

Biyokütle dünya üzerinde yaşayan ya da yakın zamanda yaşamış tüm canlıları ve bunların atıklarını içine alan bir terimdir ve güneş enerjisinin kimyasal enerji olarak bağlarda depolandığı organik maddeler olarak kabul edilir. Biyokütle çok eski zamanlardan beri enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Enerji elde etmek için biyokütle kimyasal ya da biyolojik olarak işlenirse biyokütle yapısındaki karbon yükseltgenerek CO₂ ve H₂O ürünlerini verir. Açığa çıkan CO₂ bitkinin atmosferden alıp fotosentez yoluyla yapısına kattığı CO₂ olduğundan atmosfere ek CO₂ salımı söz konusu olmaz. Biyokütlenin kullanımı sonucu açığa çıkan CO₂'in daha sonra fotosentez yoluyla tekrar biyokütle oluşturabilmesi işlemin döngüsel olduğunu gösterir. Bu yüzden biyokütle yenilenebilir enerji kaynağı olarak sınıflandırılır. Fosil yakıtların oluşumu milyonlarca yıl aldığından bu yakıtlar yenilenebilir değildir. Ayrıca fosil yakıtların kullanımı durumunda açığa çıkan CO₂ herhangi bir döngünün içinde yer almadığından atmosferdeki sera etkisini artırır. Fosil yakıt kaynaklarının çevreye verdiği zararlardan dolayı ve hızla tükeniyor olması insanlığı yenilenebilir enerji kaynakları arayışına yöneltmiştir. Biyokütle ise yenilenebilir enerji kaynakları arasında yüksek kullanım potansiyeli ile çağımızın en fazla dikkat çeken araştırma konularından birisi haline gelmiştir (McKendry, 2002; Tekin and Karagöz, 2012).

Biyokütle başlıca karbon, hidrojen, oksijen ve azottan oluşan, yenilenebilir ve petrol yerine geçebilecek tek organik madde olarak da tanımlanabilir. Ancak, fosil yakıtlar ile karşılaştırıldığında, biyokütle daha az karbon ve daha fazla oksijen içerir, ısıl değeri ise daha düşüktür (Demirbas et al., 2006). Isıl değer enerji içeriğinin bir göstergesidir ve elementel bileşimindeki O/C ve H/C molar oranları ile ilişkilidir. Petrolün H/C molar oranı 1,5-2,0 aralığında ve O/C molar oranı 0,06'dan düşük iken odunsu biyokütlenin O/C molar oranı 0,3'ün üzerindedir. Biyokütlenin petrol yerini alabilecek sıvı ürünlere dönüşümü için H/C oranı artırılırken O/C oranı azaltılmalıdır. Sıvı ürünlerde oksijenli bileşiklerin veriminin en aza düşürülmesi ve oksijenin CO ve CO₂ halinde serbest bırakılması gerekir (Basu, 2010; Wang et al., 2007). Şekil 2.1'de katı yakıtların H/C ve O/C oranlarına göre sınıflandırılması gösterilmiştir. Bu diyagram van Krevelen diyagramı olarak bilinmektedir.

Genel Bilgiler



Şekil 2.1. Katı yakıtların hidrojen/karbon ve oksijen/karbon oranlarına göre sınıflandırılması (Jones et al., 2006).

Biyokütle temel olarak elektrik/ısı enerjisi, ulaştırma sektörü için yakıt ve kimyasallar için hammadde olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte biyokütlenin kullanım alanları hızla artmaktadır. Biyokütlenin verimli olarak kullanıldığı alanlar olmasına rağmen az gelişmiş ülkelerde doğrudan yakma ile verimsiz bir şekilde kullanılmaktadır. Doğrudan yakma sonucu kükürt dioksit ve azot oksitler gibi asit yağmuru oluşturan gazlar ve toz gibi kirleticiler oluşmaktadır. Ancak meydana gelen kükürt dioksit miktarı kömürün yanmasıyla meydana gelenden %90 daha azdır. Biyokütle kullanımında meydana gelen atmosferik kirlilik miktarı diğer kirlilik kaynaklarına kıyasla önemsizdir (Saxena et al., 2009).

Dünya üzerinde yer alan biyokütlenin yaklaşık %90'ının ormanlardaki ağaç gövdeleri, dallar, yapraklar ile yaşayan hayvanlar ve mikroorganizmalardan oluştuğu tahmin edilmektedir (Karayılmazlar, 2011). Enerji elde etmek için kullanılan biyokütlelere örnek olarak ağaçlar, yosunlar, mısır, buğday gibi bitkiler, otlar, meyve ve sebze atıkları, bitkisel atıklar, kentsel atıklar ve tarıma dayalı endüstri atıkları verilebilir (Akalin et al., 2012).

2.2. Biyokütlenin Enerji Kaynağı Olarak Kullanımı

Fosil yakıtlara alternatif, yenilebilir enerji kaynağı olarak biyokütlenin kullanımı için şimdiye kadar çok çeşitli çalışmalar yapılmış olup, bu konu üzerinde yapılan çalışmalar günümüzde halen devam etmektedir (Cortright et al., 2002; Román-Leshkov et al., 2007; Bond et al., 2010; Horne and Williams, 1995; Collard et al., 2012).

Enerji kaynağı olarak kullanılan biyokütlenin seçilmesinde nem içeriği, kalorifik değer, sabit karbon ve uçucu oranları, kül / kalıntı içeriği, alkali metal içeriği ve selüloz / lignin oranı önemli rol oynar. Seçilen biyokütlenin özellikleri ve uygulanan dönüşüm teknolojisine göre elde edilen enerji miktarı ve çeşidi değişiklik göstermektedir (McKendry, 2002).

Biyokütle ısı elde edilmesi amacıyla doğrudan yakma işleminde kullanılabilirdiği gibi, yakma işlemi sonucunda buhar elde edilmesiyle buhar türbinlerinin çalışması gerçekleştirilerek elektrik üretiminde de kullanılabilir. Biyokütle gazlaştırılması işlemi sonucunda elde edilen ürünler ise genel olarak motorlarda ve gaz türbinlerinde ısı ve elektrik elde etmek için; yakıt hücrelerinde elektrik eldesi için ve metanol-hidrojen senteziyle de yakıt eldesi için kullanılabilir. Piroliz ve sıvılaştırma işlemleri sonucunda elde edilen katı ve sıvı ürünler ise çeşitli iyileştirmeler sonucunda yakıt olarak kullanılabilir. Biyokütlenin biyokimyasal işlemle parçalanması sonucunda elde edilen biyogaz gaz motorlarında elektrik elde etmek üzere ya da yakıt olarak kullanılabilir. Yağlı tohumların trans esterifikasyonu ile yakıt amaçlı biyodizel üretilebilir (Bridgwater et al., 1999; Toor, 2010).

Kolza tohumu, ayçiçeği gibi biyokütlelerden elde edilen biyodizel ile şeker, nişasta gibi ürünlerden elde edilen biyo-etanol üretimi hali hazırda endüstriyel boyutlardadır. Özellikle taşıma ve ulaşım sektörlerinde dizel, sıvılaştırılmış petrol gazı gibi yakıtlara ihtiyaç çok fazladır. Bu nedenle gelişmiş ülkelerde taşıma ve ulaşım sektörlerinde alternatif olarak biyoenerji kullanımı konusunda artan bir eğilim mevcuttur. Günümüzde bitkisel yağlar ve hayvansal yağların petrol tabanlı dizel yakıtlara alternatif olan biyodizele dönüşümü konusunda önemli gelişmeler

Genel Bilgiler

kaydedilmiştir. Soya, kanola, mısır, kolza gibi bitkilerden elde edilen yağlar biyodizel üretiminde en çok kullanılan hammaddelerdir. Şeker kamışı ve şeker pancarı yaygın biçimde sıvı biyoyakıt olarak kullanılan etanolün ticari üretiminde kullanılan biyokütledir (Demirbaş, 2007). Etanol ve metanol benzinle karıştırılarak endüstride ve içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılabilir.

Biyokütle her zaman insanlık için büyük bir enerji kaynağı olmuştur ve halen dünya enerji ihtiyacının % 10-14'ünü karşılamaktadır. Kömür, petrol ve doğal gazdan sonra dördüncü sıradadır. Ancak 2050 yılı itibariyle dünya petrol rezervlerinin tükeneceği ve dünya enerji ihtiyacının yaklaşık yarısının biyokütle tarafından karşılanacağını düşünülmektedir (McKendry, 2002; Saxena et al., 2009).

2.3. Biyokütle Bileşenlerinin Kimyasal Yapısı

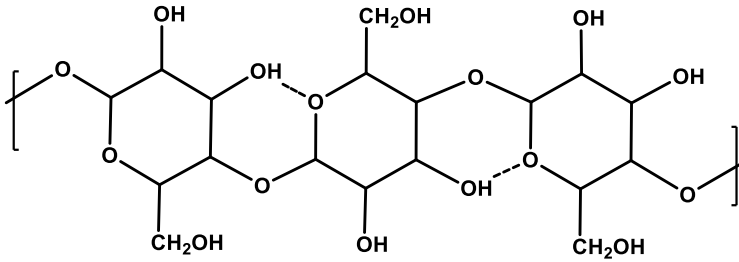
Biyokütle organik ve az miktarda inorganik maddelerin heterojen karışımından oluşmaktadır. Selüloz, hemiselüloz, lignin, proteinler, basit şekerler, nişasta, diğer hidrokarbonlar ve kül, su ile birlikte biyokütle yapısının çoğunluğunu oluşturmaktadır. Biyokütle yapısındaki her bir bileşenin miktarı biyokütle türüne, doku türüne, bitkinin büyüme evresine ve yetiştirme şartlarına göre değişiklik gösterir (Vassilev et al., 2013; Jenkins et al., 2011). Biyokütle fosil yakıtlar ile karşılaştırıldığında, karbonhidrat yapısı gereği yüksek oksijen içeriğine sahiptir. Tipik olarak kuru biyokütlenin ağırlıkça % 30-40'ını oksijen, kül içeriğine bağlı olarak % 30-60'ını karbon ve % 5-6'sını hidrojen oluşturur. Azot, kükürt ve klor biyokütle yapısında bulunabilen ve biyokütlenin % 1'inden daha az kısmını oluşturan bileşenlerdir (Jenkins et al., 2011). Biyokütlenin yapısında bulunan elementler çoktan aza doğru C, O, H, N, Ca, K, Si, Mg, Al olarak sıralanabilir (Vassilev et al., 2012). Kül, biyokütlenin inorganik bileşenlerini barındıran kısımdır. Biyokütlenin karbonhidrat olan kısmı ise selüloz ve hemiselülozdan oluşurken karbonhidrat olmayan kısmı ligninden meydana gelmektedir (Peterson et al., 2008). Selüloz ve hemiselülozun içinde bulunduğu karbonhidratlar bitkiye dayanıklılık sağlarken, karbonhidrat olmayan lignin bu yapıları bir arada tutmakla görevlidir (Basu, 2010).

Genel Bilgiler

2.3.1. Selüloz

Selüloz yıllık tahmini $1,5 \times 10^{12}$ tonluk doğal üretimi ile dünya çapında en bol bulunan polimerdir ve neredeyse tükenmez bir hammadde kaynağı olarak kabul edilir (Klemm et al., 2005; Cao et al., 2009). Uzun zincirli, yüksek polimerizasyon derecesine (~ 10.000) ve yüksek molekül ağırlığına (~ 500.000) sahip, $(C_6H_{10}O_5)_n$ şeklinde genel formül ile gösterilen selüloz, D-glukopiranoz birimlerinin β -1,4 glikozidik bağlanmaları ile oluşan bir polisakkarittir (Liu and Sun, 2010).

Selüloz yapısında bulunan hidrojen bağları nedeniyle standart koşullarda suda çözünmeyen fakat kritik altı su koşullarından yaklaşık $302^\circ C$ 'de kısmen, $330^\circ C$ 'de tamamen çözünen kristal yapıda bir moleküldür. (Kumar and Gupta, 2008). Hidrojen bağları tarafından oluşturulan sıkı lif yapısı selüloza çoğu çözücülerde çözünmeme ve yüksek mukavemet özelliği kazandırmaktadır (Liu and Sun, 2010). Şekil 2.2'de selülozun yapısı gösterilmiştir.

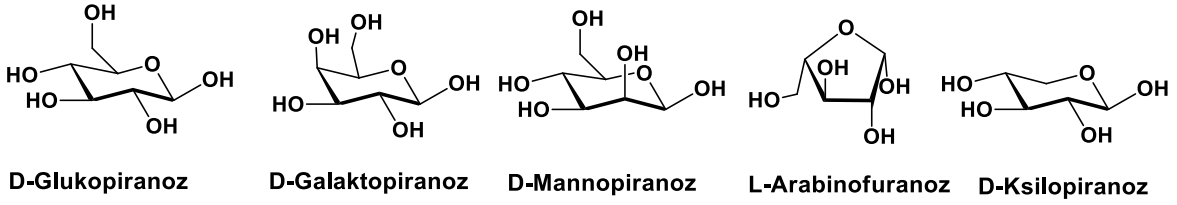


Şekil 2.2. Selülozun yapısı (Basu, 2010).

Selüloz genel olarak biyokütlenin ağırlıkça % 40-50'sini oluşturan en büyük kısımdır (McKendry, 2002). Miktarı bitkiden bitkiye değişmekle birlikte pamuğun ağırlıkça % 90'ını oluştururken odunsu bitkilerin % 40-44'ünü oluşturmaktadır (Basu, 2010). Otsu ve zirai bitkilerdeki selüloz miktarı genellikle odunsu bitkilerdeki selüloz miktarından daha fazladır. Pamuk, ayçiçeği sapı gibi bitkiler genel olarak selüloz içeriği fazla olan biyokütlelerdir (Vassilev et al., 2012). Etanol üretiminde seçilen biyokütlenin selüloz/hemiselüloz oranının yüksek olması istenir (McKendry, 2002).

2.3.2. Hemiselüloz

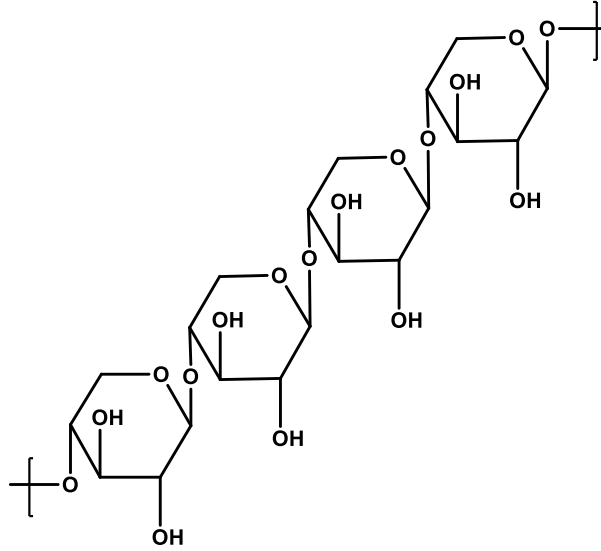
Hemiselüloz çoğu odun türünün kuru ağırlığının yaklaşık % 20 ile % 30'luk kısmını oluşturmaktadır. Amorf yapıda heteropolisakkarit olup, selülozdan daha düşük polimerizasyon derecesine sahiptir. Temel olarak ksilan ve gulukomannandan oluşan düz zincirli iskeletin yüksek derecede dallanmasından oluşur (Basu, 2010; Rowell, 2005). Hemiselülozun yapısı çeşitli biyokütle kaynaklarına bağlı olarak değişmekle birlikte, başlıca altı karbonlu şeker olan D-glukopiranoz, D-galaktopiranoz ve D-mannopiranoz monomerlerini ve beş karbonlu şeker olan L-arabinofuranoz, D-ksilopiranoz monomerlerini içermektedir (Ren and Sun, 2010). Şekil 2.3'de hemiselülozu oluşturan bu birimler gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Hemiselülozun temel yapıtaşları (Ren and Sun, 2010).

Hemiselülozları meydana getiren monosakkaritlerden arabinoz hariç diğer tüm monosakkaritler D konfigürasyonunda olup, piranoz şeklindedir. Arabinoz ise L konfigürasyonunda olup, furanoz şeklindedir. Polimerizasyon derecesi her bir hemiselüloz molekülü başına yaklaşık 100-200 şekerdir (Biermann, 1996). Genel olarak odun ve odunsu biyokütlelerdeki hemiselüloz miktarı otsu ve zirai biyokütlelerden daha fazladır (Vassiliev et al., 2012). Selülozla hidrojen bağları oluşturan hemiselüloz, ligninle kovalent bağ (temel olarak α -benzil eter bağları), asetil birimleri ve hidrokisinnamik asitler ile ise ester bağları meydana getirir (Ren and Sun, 2010).

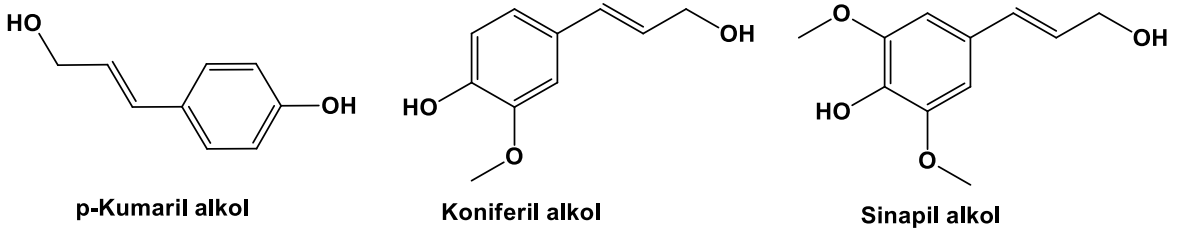
Hemiselüloz selülozdan daha karasız ve kimyasal bozulmaya karşı daha duyarlıdır (Biermann, 1996). Termokimyasal dönüşüm teknolojilerinde selülozdan daha fazla gaz ve daha az sıvı ürün verme eğilimindedir (Milne, 2002). Zayıf bazik çözelti içerisinde çözünür ve seyreltik asit ya da baz ile kolayca hidroliz edilir (Basu, 2010). Tipik bir hemiselüloz olan ksilanın molekül yapısı şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Tipik bir hemiselüloz olan ksilanın molekül yapısı (Basu, 2010).

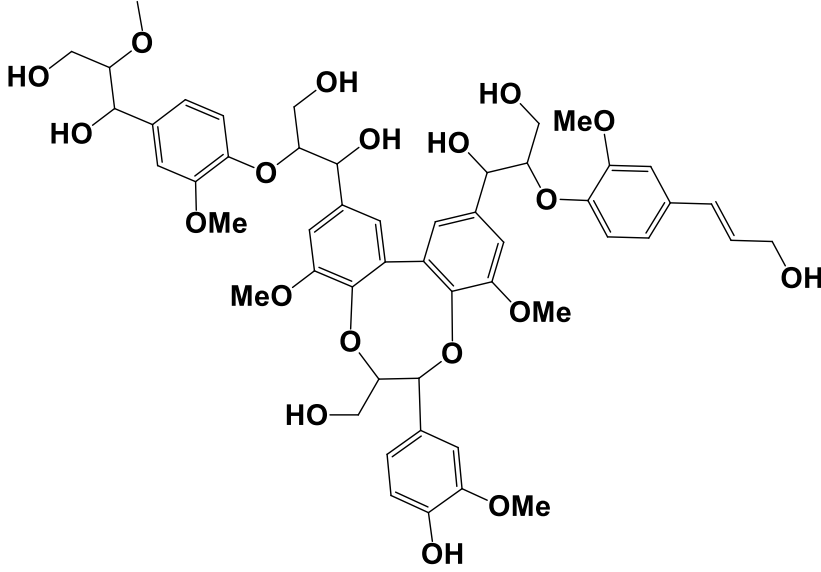
2.3.3. Lignin

Doğal bir biyopolimer olan lignin hidroksil- ve metoksi- grupları bağlı fenilpropan birimlerinin birbirlerine başlıca eter bağlarıyla bağlandığı aromatik yapıda bir bileşiktir (Savage et al., 2010). Şekil 2.5'te ligninin üç temel monomerinin yapıları görülmektedir. Lignin sert odunların yapısında %18-25 oranında, yumuşak odunların yapısında ise %25-35 oranında bulunmaktadır (Rowell et al., 2005). Amorf yapıdaki lignin, hidrofobik özelliktedir ve çözünürlüğü çok azdır. Bitkiler lignini yapısına kuvvet kazandırmak, sıvı akışını düzenlemek, mikroorganizmaların saldırılarına karşı korunmak ve enerji depolamak amacıyla kullanmaktadırlar (Rowell, 2005; Lu and Ralph, 2010). Lignin bitkilerdeki lifli bileşenlerin temel bağlayıcısıdır. Odunsu bitkiler sıkı bağlı liflerden oluşur ve bu nedenle lignin içerikleri, gevşek bağlı liflerden oluşan otsu bitkilerden daha fazladır (Vassiliev et al., 2012). Şekil 2.6'da lignin polimerinin bir kesitinin model yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Ligninin monomer yapıları (Lu and Ralph, 2010).

Genel Bilgiler



Şekil 2.6. Lignin polimerinin bir kesitinin model yapısı (Xu and Etcheverry, 2007).

Lignin diğer biyoorganik bileşiklere göre doğal bozunmaya ve biyolojik çürümeye karşı daha dayanıklıdır. Ayrıca ligninin selüloz ve hemiselülozdan daha yüksek enerji içeriğine sahip olması nedeniyle, lignin içeriği biyokütlenin daha yüksek ısı değere sahip olmasını sağlar (Vassiliev et al., 2012). Ligninin yapısının hidrotermal işlemden ürün verimi ve ürünler üzerinde önemli etkisi vardır. Etil-, metil- grupları bağlı fenolik bileşikler ligninin parçalanması sonucu oluşan başlıca bileşiklerdir (Savage et al., 2010).

2.3.4. Ekstraktifler

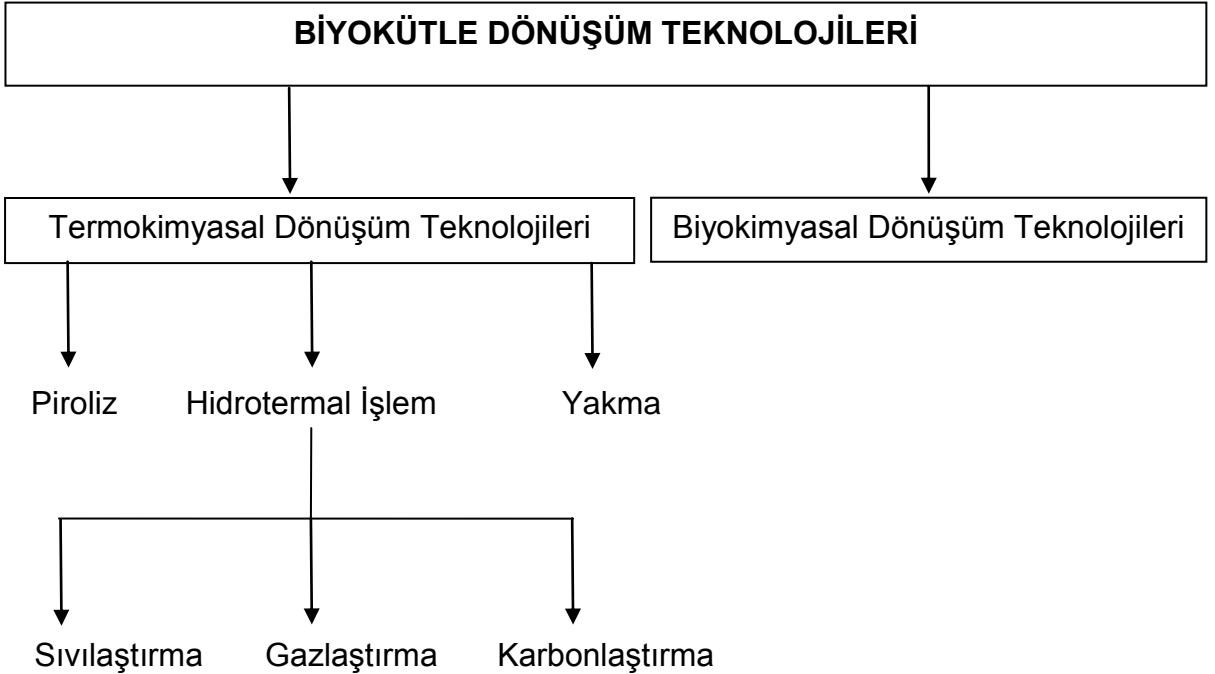
Ekstraktif maddeler genel olarak çeşitli polar ya da apolar çözücülerle ekstrakte edilebilen heterojen maddeler grubudur. Proteinler, yağlar, yağ asitleri, şekerler, fenoller, terpenler, reçine asitleri ve reçine gibi çok çeşitli organik ve inorganik bileşiklerden oluşurlar. Bu bileşenlerin çeşidi ve miktarı bitki türüne göre değişiklik göstermektedir. Genellikle bitkilerin kuru ağırlığının % 2'den az bir kısmını oluşturan küçük bir bileşen olmasına rağmen ekstraktifler bitkinin renk, koku, tat ve dayanıklılık gibi özelliklerine önemli katkıda bulunmaktadır. (Rowell, 2005; Vassiliev et al., 2012; Biermann, 1996; Peng et al., 2010). Ekstraktifler ekstrakte edilebildikleri çözücüye göre suda çözünür, toluen-eterde çözünür veya eterde çözünür ekstraktifler şeklinde de sınıflandırılabilir (Rowell, 2005).

Genel Bilgiler

Otsu bitkiler odunsu bitkilerden daha fazla ekstraktif madde miktarına sahiptir. Kolza tohumu ve soya fasulyesi ekstraktif madde açısından en zengin bitkiler olmakla birlikte mısır taneleri ve şeker kamışı da yüksek miktarda ekstraktif bileşenler içermektedir (Telmo and Lousada, 2011; Vassiliev et al., 2012).

2.4. Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri

Biyokütleyi enerji içeriği yüksek katı, sıvı ve gaz yakıtlara ve değerli kimyasallara dönüştürmek için kullanılan teknolojiler genel olarak iki ana başlık altında toplanabilir. Bunlar biyokütlenin enzimler ve mikroorganizmalarla parçalanması işlemlerini kapsayan biyokimyasal dönüşüm teknolojileri ile biyokütlenin farklı yöntemlerle ısı etkisiyle parçalanması işlemlerini kapsayan termokimyasal dönüşüm teknolojileridir. Hidrotermal işlem, termokimyasal dönüşüm teknolojileri içerisinde yer alır ve biyokütleden sıvı, gaz ve katı ürün eldeinde kullanılır. Şekil 2.7’de biyokütle dönüşüm teknolojileri gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Biyokütle dönüşüm teknolojileri.

2.4.1. Biyokimyasal Dönüşüm Teknolojileri

Biyokütle doğal maddelerden meydana geldiği için biyokütlenin doğada biyokimyasal süreçlerle parçalanması zaten mevcuttur. Aerobik ve anaerobik parçalanma, fermentasyon, enzimatik hidroliz gibi sıralanabilecek bu süreçler, bakteri enzimlerinin ya da mikroorganizmaların biyokütleyi parçalamasıyla gerçekleşmektedir (Akalin, 2011).

Bakterinin havadaki oksijen yerine biyokütlerdeki oksijeni kullanarak gerçekleştirdiği anaerobik parçalanmada, katı ürün ile birlikte CH₄ ve CO₂ gazları oluşur. Aerobik parçalanmada ise biyokütleyi parçalayan mikroorganizmalar havadaki oksijeni kullanarak ürün olarak CO₂, ısı ve katı ürün meydana getirirler. Asit veya enzim kullanılarak mayanın da yardımıyla, biyokütlenin önce şekere ardından da etanol ve diğer kimyasallara dönüştürüldüğü işleme de fermentasyon adı verilir. Fermentasyondan elde edilen ürün anaerobik parçalanmadan farklı olarak sıvıdır. Nişasta ve şeker bazlı hammaddelerin fermentasyonla etanole dönüştürülmesi ticari amaçla kullanılmakla birlikte, odun gibi lignoselülozik biyokütlerin şekerlere parçalanması zor ve pahalı bir işlemdir. Selüloz ve hemiselülozun şekere dönüştürülebilmesi için bir hidroliz ön işleminin uygulanması gerektiğinden lignoselülozik biyokütlerle fermentasyon işleminin uygulanması ticari açıdan fazla tercih edilmemektedir (Basu, 2010).

2.4.2. Termokimyasal Dönüşüm Teknolojileri

Termokimyasal dönüşüm teknolojisi ısı etkisiyle biyokütlenin yakıtlar, değerli kimyasallar gibi ürünlere dönüştürülmesi temeline dayanır. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümü ısınma, pişirme, kok kömürü üretimi gibi amaçlarla insanlığın kullandığı en eski işlemlerden biridir. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri içerisinde piroliz, hidrotermal işlem ve yakmanın yanı sıra, gazlaştırma işlemini de dahil edebiliriz (Elliott, 2011).

Termokimyasal dönüşüm teknolojilerinden yakma teknolojisi, biyokütlenin termokimyasal dönüşümü için bilinen en eski teknik olup, çok kullanılan bir yöntemdir. Yakıtın oksijenle hızlı tepkimesi sonucu ısı enerjisi elde edilmesi

Genel Bilgiler

temeline dayanan yakma teknolojisi aynı zamanda taşıtlarda, fabrikalarda çok kullanılması nedeniyle ticari olarak kullanımı yaygın ve gelişmiş bir teknolojidir. Gazlaştırma biyokütlenin gaz yakıtı ya da değişik miktarlarda CO ve H₂ içeren sentez gazına dönüştürülme işlemi olarak tanımlanabilir. (Yokoyama and Matsumura, 2008). Bu işlemde buhar, hava veya oksijen gibi bir gazlaştırma ortamına ihtiyaç duyulur. Oksijen en yaygın kullanılan etken maddedir. Etken maddeler, katı karbon ve ağır hidrokarbonlarla etkileşerek bunları CO, H₂ gibi daha düşük molekül ağırlıklı gazlara dönüştürürler. Yakma ve gazlaştırma işlemleri birbirlerine çok benzeseler de gazlaştırma işleminde enerji, gaz üründeki kimyasal bağlara depolanırken yakma işleminde kimyasal bağların koparılması sonucu açığa çıkarılmaktadır. Gazlaştırma işleminde, hammaddedeki karbon uzaklaştırıp, yerine hidrojen eklenir ve yüksek (H/C) oranına sahip gaz ürün elde edilir. Eğer gazlaştırma ortamındaki oksijen miktarı belirli bir değeri aşarsa işlem gazlaştırmadan yakmaya dönüşür (Basu, 2010).

2.4.2.1. Piroliz

Oksijensiz ortamda maddenin ısı etkisiyle bozundurulması işlemine piroliz denir. Piroliz, üretilen sıvının taşınabilirliği, depolanması, çeşitli işlemlerden geçirilerek yüksek kalitede yakıt elde edilebilmesi, ekonomik değeri olan kimyasal bileşikler içermesi ve uygulamalardaki çeşitliliği gibi avantajları nedeniyle önemli bir teknolojidir (Bridgwater, 2004; Maher et al., 2007; Elliott, 2011).

Piroliz ortamından oksijeni uzaklaştırmak amacıyla genellikle azot, argon gibi inert gazlar kullanılır. Piroliz sonucunda sıvı, katı ve gaz ürünler elde edilir. Oluşan bu ürünlerin miktarları ve içeriği çeşitli parametrelere bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Biyokütlenin pirolizi sonucunda öncelikle buhar adı verilen yoğunlaşabilen ve asıl gaz adı verilen yoğunlaşamayan gazlar meydana gelir. Biyokütlenin birincil bozunması sonucu oluşan ve ağır moleküllerden oluşan buhardaki gazların soğutulmasıyla elde edilen sıvı ürün, pirolitik yağ, tar, biyo-yağ gibi çeşitli adlarla isimlendirilmektedir. Siyah katranımsı bir yapıda olan sıvı ürün, biyokütlenin yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve ligninin parçalanmasıyla meydana gelir. Sıvı ürün içeriğinde, fenolik eterler, alkil fenolikler, heterosiklik eterler, poliaromatik hidrokarbonlar ve bir miktar da su bulunabilir. Su,

Genel Bilgiler

biyokütlerdeki nemden ve piroliz ortamında gerçekleşen reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır. Biyokütlenin yapısında bulunan bileşiklerin bir kısmı da, piroliz ortamında parçalanmayıp sıvı ürüne karışabilir. CO₂, CO, CH₄ ve H₂ gibi daha düşük molekül ağırlıklı gazlar ise soğutma sırasında yoğunlaşmayarak gaz ürün olarak elde edilir. Bunların dışında, tepkime ortamına geçen buharın ikincil reaksiyonlar sonucu daha düşük molekül ağırlıklı gazlara ve katı ürüne dönüşümü gerçekleşir. Bu gazlar ise ikincil gazlar adını alır. Elde edilen gaz ürün asıl gazların ve ikincil gazların toplamından meydana gelir. Çar adı verilen katı ürün başlıca karbon, hidrojen ve oksijen içerir. Fosil yakıtlara oranla inorganik madde içeriği daha azdır (Di Blasi, 2008; Basu, 2010). Genellikle gözenekli bir yapıya sahip olan katı ürün aktif karbon üretiminde ya da yakıt olarak kullanılabilir (Goyal et al., 2008).

Piroliz sonucunda elde edilen ürünler, biyokütle türü, piroliz cihazının tasarımı, ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı, biyokütlenin tepkime ortamında kalma süresi, katalizör varlığı gibi çok çeşitli etmenlere bağlı olarak değişir.

Kullanılan biyokütlenin yapısı, piroliz ürün dağılımındaki en önemli etmenlerden birisidir (Di Blasi, 2008). Biyokütle bileşenlerinden her birinin bozunma sıcaklığı farklıdır. Örneğin, lignoselülozik biyokütlenin üç temel bileşeninden biri olan hemiselüloz 220°C civarındaki sıcaklıklarda bozunurken, lignin 200-500°C civarlarında, selüloz ise yaklaşık 280°C civarında bozunur (Shen et al., 2009). Diğer bir önemli etmen ise piroliz sıcaklığıdır. Piroliz sıcaklığı elde edilen ürünlerin miktarlarını önemli ölçüde etkilemektedir. Biyokütle bileşenlerinin bozunma sıcaklıkları farklı olduğundan düşük sıcaklıklarda bozunan bileşenlerin sayısı daha az olur. Sıcaklık arttıkça, bozunan bileşenlerin sayısı da artacağından sıvı ve gaz ürün miktarında artış meydana gelir (Basu, 2010). Kullanılan parçacıkların şekli ve boyutu da ısıtma hızına dolaylı yoldan etki ederek elde edilen ürünlerin farklılaşmasına yol açabilir. Boyutu küçük biyokütle parçacıkları arasından yoğunlaşan gazların çıkışı daha kolay olacağından, bu gazlar piroliz ortamına daha kolay yayılabilir ve ikinci kez parçalanabilirler. Büyük parçacıklar ise bu gazların çıkışına engel olabileceğinden katı ürün miktarını artırır (Basu, 2010; Akalın, 2011).

2.4.2.2. Hidrotermal İşlem

Hidrotermal işlem biyokütlenin değerli ürünlere dönüştürülmesi amacıyla kullanılan önemli bir termokimyasal dönüşüm sürecidir. Hidrotermal sıvılaştırma ve gazlaştırma bu süreçte yer alan iki temel işlem çeşitidir. Hidrotermal karbonlaştırma ise yeni bir çalışma alanı olup son yıllarda önem kazanmıştır. (Sevilla, 2009; Xiao et al., 2012; Erlach et al., 2012; Tekin et al., 2012).

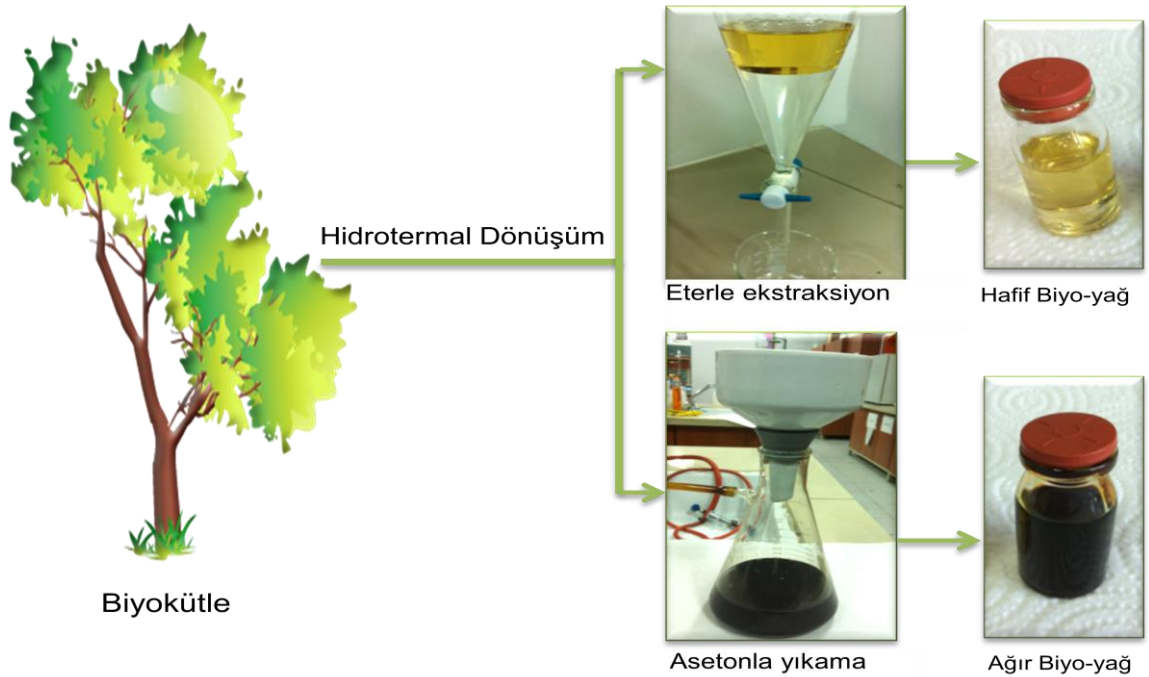
Hidrotermal işlem, genellikle su içerisinde, 250-374°C ve 4-22 MPa basınç altında gerçekleştirilir (Elliott, 2011). Bu işlemin en önemli avantajlarından biri yüksek nem içeriğine sahip biyokütlerin önceden kurutmaya gerek olmaksızın kullanılmasına olanak sağlamasıdır (Yokoyama and Matsumura, 2008). Nem içeriği en az %30 olan biyokütlere süperkritik koşullarda hidrotermal gazlaştırma uygulanması, biyokütlerin önceden kurutulması için harcanan enerjiden daha az enerji gerektirmektedir (Savage et al., 2010). Bu nedenle, tarım ve gıda endüstrisinden meydana gelen nem içeriği yüksek milyonlarca ton atığın ve yosun gibi bitkilerin değerlendirilmesine uygun bir işlemdir. Ayrıca düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmesi ve biyoyakıtlardan yüksek oranda oksijen uzaklaştırılması gibi avantajları da mevcuttur. İşlemin basınç altında gerçekleştirilmesiyle olası faz değişimleri önlenerek ürün verimi üzerinde bazı avantajlar da sağlanabilir (Peterson et al., 2008).

Hidrotermal işlem tepkime koşullarına göre ikiye ayrılır. Suyun kritik noktası olan 374°C sıcaklık ve 22,1 MPa basınç şartına göre belirlenen iki koşul kritik altı ve kritik üstü su koşullarıdır. Bu iki koşulda su farklı özelliklere sahiptir (Elliott, 2011). Bu koşulların kendine özgü avantajları mevcuttur. Örneğin, selüloz, lignin gibi çoğu biyokütle bileşenleri ılımlı koşullardaki suda çözünmezken; kritik altı su ve kritik üstü suda çözünebilmektedirler. Süperkritik koşullarda, biyokütlerdeki makromoleküller temel yapıtaşlarına ve gaz ürün vermek üzere daha küçük kısımlara parçalanırlar. Daha düşük sıcaklık ve basınca sahip koşullarda ise çoğunlukla makromoleküller, viskoz biyoyağ ürünü oluşturmak üzere parçalanırlar (Savage et al., 2010). Hidrotermal işlem sırasında gerçekleşen olaylar şu şekilde özetlenebilir; yaklaşık 100°C'de biyokütlenin suda çözünebilen kısmı suya geçer, 150°C'nin üstünde hidroliz meydana gelir. Bu sırada selüloz, hemiselüloz gibi biyokütle polimerleri monomerlerine parçalanır. Yaklaşık 200°C sıcaklık ve 1 MPa

Genel Bilgiler

basınç civarında katı biyokütle sulu çamura dönüşür. Son olarak 300°C ve 10 MPa basınç civarında sıvılaştırma meydana gelir ve yağlı ürün elde edilir (Yokoyama and Matsumura, 2008).

Hidrotermal işlemde biyokütle, biyo-çar adı verilen katı ürüne, biyo-yağ adı verilen sıvı ürüne ve gaz ürüne dönüşür. Biyokütleden elde edilen hafif biyo-yağ suda çözünebilir ancak ağır biyo-yağ kısmı biyo-çarla birlikte alınır. Şekil 2.8'de hafif biyo-yağ ve ağır biyo-yağın elde edilişi gösterilmiştir. Tepkime süresi, katalizör varlığı, basınç gibi etmenler sonucunda elde edilen ürün biyo-yağa, biyo-çara ya da gaz ürünlere dönüştürülebilmektedir (Yokoyama and Matsumura, 2008). Biyo-yağ oksijen içeriği düşük, hidrofobik özellikte ve yüksek enerji potansiyeline sahip organik bir sıvıdır. Hammaddenin yapısına ve deneysel koşullara bağlı olarak içerisinde yüzlerce bileşik bulunabilmektedir. Bu sıvı ürün, ağır petrol yakıtları yerine doğrudan kömürle beraber kullanılabilir ya da dizel, benzin gibi yüksek kaliteli damıtık yakıtlara dönüştürülebilir. Yakıt kalitesinin artırılması için dekarboksilasyon ve hidrodeoksijenasyon ile oksijen içeriğinin azaltılması gerekir; çünkü oksijen içeriği fazla olan hidrokarbonlar aynı molekül ağırlıklı diğer hidrokarbonlara kıyasla daha düşük enerji içeriğine, daha yüksek erime noktasına, kaynama noktasına ve viskoziteye sahiptirler (Savage et al., 2010).



Şekil 2.8. Hidrotermal işlem sonucunda elde edilen hafif biyo-yağ ve ağır biyo-yağ.

Genel Bilgiler

2.4.2.2.1. Kritik Altı ve Kritik Üstü Su

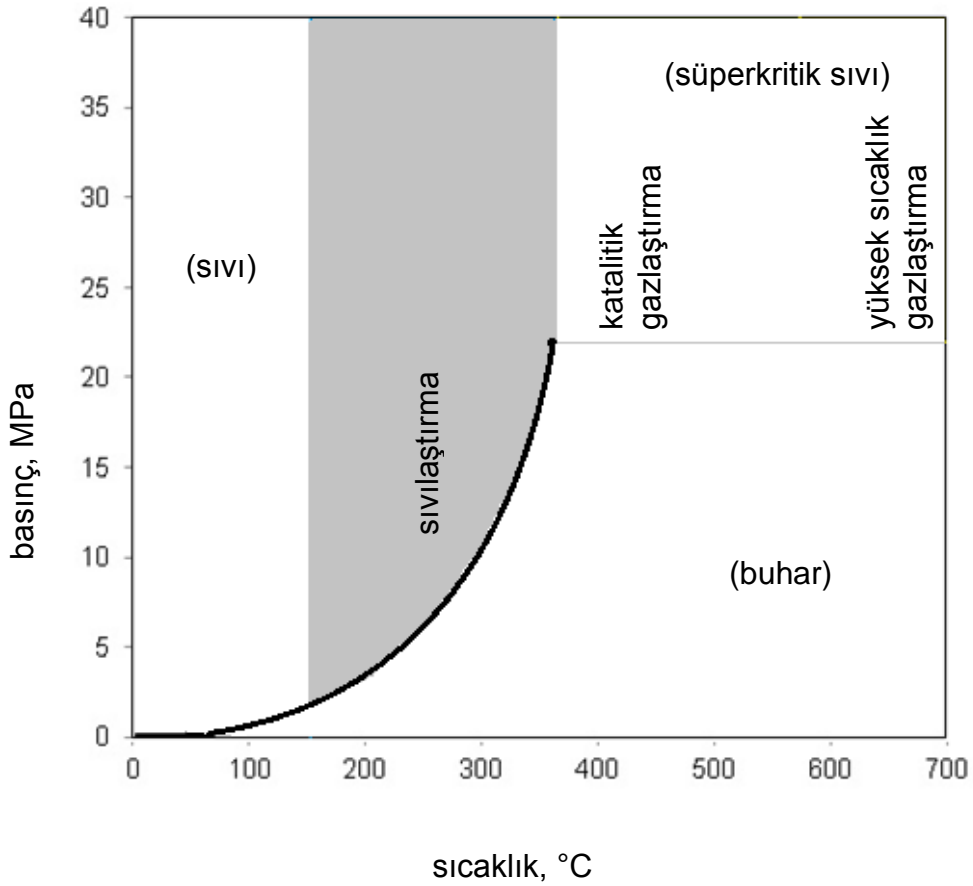
Su için 374°C sıcaklık ve 22,1 MPa basınç kritik nokta olarak tanımlanır. Kritik noktanın altında, 100-374°C sıcaklık aralığında ve sıvı fazın korunması için yeterli basınç altında tutulan suya kritik altı su denir (Pourali et al., 2009). 374°C ve 22,1 MPa üstündeki koşullarda bulunan suya ise kritik üstü su yada süperkritik su adı verilir (Onwudili and Williams, 2008). Kritik altı ve kritik üstü su sahip olduğu farklı özellikler nedeniyle çeşitli avantajlara sahiptir. Suyun çözücü özelliği sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olarak değiştirilebilir. İlimli koşullardaki su polar özellikte iken kritik koşullarda su apolar özellik kazanarak organik bileşikler, gazlar, lignin ve karbonhidratlar için iyi bir çözücü haline gelir (Elliott, 2011). Kritik sıcaklık civarında suyun iyonlar çarpımı ($[H^+][OH^-] \sim 10^{-11}$) ilimli koşullardakine ($\sim 10^{-14}$) göre daha büyük olduğundan, kritik koşullarda su asit baz katalizli organik reaksiyonlar için etkin bir ortam olabilir. Suyun viskozitesi sıcaklığın artmasıyla birlikte azalır ve kritik nokta civarında su buharının viskozitesine yakın bir değer alır. Düşük viskozite yüksek difüzyon katsayısı sağladığından reaksiyon hızları artar. Bununla birlikte yüksek sıcaklıktaki su hidrotermal reaksiyon ortamı içerisinde tepken olarak da davranabilmektedir (Guo et al., 2010). Su molekülleri hidrotermal koşullarda hidroliz reaksiyonlarına katılabilir ve hidrojen kaynağı olarak görev alabilir (Ogunsola and Berkowitz, 1995; Kruse and Ebert, 1996).

Çizelge 2.1. Suyun sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olarak fizikokimyasal özellikleri (Bröll et al., 1999).

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

Genel Bilgiler

Kritik altı ve kritik üstü suyun sıcaklığın ve basıncın fonksiyonu olarak fizikokimyasal özellikleri ve aralarındaki farklılıklar çizelge 2.1'de gösterilmiştir. İlimli koşullardaki su hidrojen bağlarının etkisinden dolayı yüksek dielektrik sabitine ($\epsilon \sim 80$) sahip iken kritik noktaya doğru ısıtıldığında dielektrik sabiti ($\epsilon \sim 5$) azalır. Dielektrik sabitinde meydana gelen bu azalış suyun çözücü özelliğini değiştirir (Guo et al., 2010). Bununla birlikte su kritik noktaya yaklaştıkça buhar basıncı, yoğunluğu, yüzey gerilimi gibi özellikleri de hızlı bir şekilde değişiklik gösterir. Örneğin, kritik noktada suyun buhar basıncı 22,1 MPa'a ulaşırken yoğunluğu 0,31 g/mL'ye düşmektedir (Elliott, 2011). Çizelge 2.1 incelendiğinde aynı sıcaklıkta bulunan farklı basınçlardaki süperkritik suyun özelliklerinin de farklı olduğu görülmektedir. Normal koşullardaki suyun kritik sıcaklığa ısıtılmasıyla azalan değerleri süperkritik koşullarda basıncın artmasıyla belirli bir artış göstermektedir.



Şekil 2.9. Suyun basınç-sıcaklık faz diyagramına göre hidrotermal işlem bölgeleri (Peterson et al., 2008).

Genel Bilgiler

Sıcaklık ve basıncın değiştirilmesiyle biyokütlenin hidrotermal dönüşümü kontrol edilebilmektedir. Hidrotermal işlem saf suyun sıcaklık-basınç faz diyagramında üç bölüme ayrılabilir (Şekil 2.9). Sıvılaştırma işlemi genellikle 200-370°C, 4-20 MPa arasında gerçekleştirilirken kritik sıcaklıktan 500°C'ye kadar sıcaklıklarda katalitik olarak gazlaştırma işlemi gerçekleştirilebilmektedir. 500°C'nin üstündeki sıcaklıklarda ise homojen gazlaştırma gerçekleştirilebilmektedir. Süperkritik su hidrotermal işlem dışında endüstriyel olarak yaygın iki uygulama alanına sahiptir. Bunlardan biri elektrik üretimi için süperkritik buhar çevrimidir. Diğeri ise organik ve biyolojik atıkların zehirli bileşenlerden arındırılmasında kullanılan süperkritik su oksidasyonudur. Bu yöntem su, oksijen ve N, S, P, Cl gibi herhangi bir heteroatomla birlikte organik bileşiklerin süperkritik koşullarda muamele görmesi temeline dayanır. Prensipte olarak, yakma ve seçici absorpsiyon gibi birçok atık arıtma uygulamalarına göre hem daha etkili hem de daha çevre dostu bir uygulamadır. Çünkü atıkların kurutulması için ek enerji gerekmezken işlemin tamamen kapalı bir sistemde gerçekleşmesi elde edilen ürünlerin tam parçalanmasını sağlar ve buhar salınımına neden olmaz (Peterson et al., 2008).

2.4.2.2. Hidrotermal Sıvılaştırma

Hidrotermal sıvılaştırma biyokütlenin yüksek enerji içeriğine sahip sıvı ürünlere dönüştürülmesinde kullanılan termokimyasal bir işlemdir. Genellikle kritik altı su koşullarında ve yüksek basınçta gerçekleştirilir ve biyo-yağ olarak adlandırılan organik bir sıvı elde edilir (Toor et al., 2011; Savage et al., 2010; Elliott, 2011). Bu işlem jeolojik olarak fosil yakıtların oluşma şekline benzemektedir. Ancak fosil yakıtlar biyokütlenin yeraltında uzun yıllar boyunca yüksek sıcaklık ve basınca maruz kalmasıyla meydana gelirken hidrotermal sıvılaştırmada saatlerle hatta dakikalarla ifade edilen sürelerde sıvı yakıt elde edilir (Patil et al., 2008).

Suyun eşsiz ve çevre dostu bir çözücü olması, işlemin ıslak biyokütlere uygulanabilmesi ve dolayısıyla biyokütlenin kurutulma zorunluluğunun olmaması, piroliz gibi işlemlerden daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilmesi ve yüksek enerji verimliliği hidrotermal sıvılaştırmayı cazip hale getirmektedir (Savage, 2009; Tekin et al., 2012).

Genel Bilgiler

Biyokütlenin ham petrol benzeri ürünlere dönüşümünde karmaşık olarak birçok reaksiyon meydana gelir. Hidrotermal sıvılaştırma sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonların karmaşıklığı biyokütlelerin kompleks bileşiminden ileri gelmektedir (Zhang, 2010). Biyokütle bileşenleri temel olarak karbonhidrat, lignin, protein ve yağlardan oluşmaktadır. Bu bileşenlerin kritik altı su ortamında bozunma ürünleri farklıdır, ancak bozunma mekanizmaları aşağıdaki basamaklardan oluşur (Toor et al., 2011).

- Biyokütlenin depolimerizasyonu.
- Biyokütle monomerlerinin bölünme, dehidrasyon, dekarboksilasyon ile ayrışması.
- Reaktif bileşenlerin tekrar birleşmesi.

Biyokütlenin yapısındaki makromoleküller öncelikle hidroliz ile suda çözünebilen oligomer ve monomerlerine ayrışırlar. Bu monomerler ve oligomerler de bozunmaya, tekrar polimerizasyona ya da fonksiyonel grup kaybına uğrayabilmektedirler (Savage et al., 2010). Selüloz yapısında bulunan glukoz monomerleri birbirlerine β -(1-4) glikozidik bağlarla bağlıdır. Bu bağlar güçlü molekül içi ve dışı hidrojen bağları oluşumuna ve kristal yapıya yol açar. Yüksek sıcaklık ve basınçtaki su, hidrojen bağlı bu kristal yapıyı parçalayarak glukoz monomerlerinin oluşmasını sağlar. Selülozun parçalanması sonucunda glukozun yanında selülozun oligomerleri de oluşabilmektedir. Bu oligomerlerin bazıları hidroliz olup glukozla dönüşebilirken bazıları ise hidroliz olmayabilir. Glukozun hidrolizi hidrotermal ortamda çok hızlı bir şekilde gerçekleşir ve koşullara bağlı olarak asetik asit, asetaldehit, gliseraldehit, glikol aldehit, furfural türevleri gibi çok çeşitli ürünler oluşabilmektedir (Peterson et al., 2008). Ksiloz, mannoz, glukoz, galaktoz gibi çok çeşitli şeker monomerlerinden meydana gelen hemiselüloz yan zincirlere de sahip olabilir. Karmaşık yapısı nedeniyle hemiselüloz, selüloz gibi kristal yapıya ve dirence sahip değildir. Bu nedenle hidroliz için çok daha elverişli olup, 180°C ve üstü sıcaklıklardaki suda kolaylıkla çözünebilmektedir (Bobleter, 1994). Hemiselülozdan gelen ksiloz suda piranoz halkası, füranoz halkası ya da açık zincirli yapıda bulunur. Ksilozun piranoz halkalı şeklinden furfural oluşabilirken, açık zincirli yapısından ise gliseraldehit, formik asit, laktik asit, asetol gibi bileşikler meydana gelebilmektedir. Lignoselülozik materyallerin yapısında

Genel Bilgiler

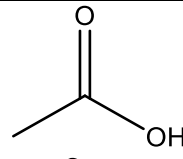
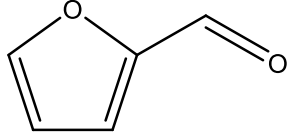
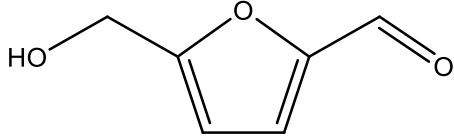
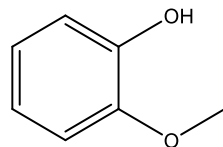
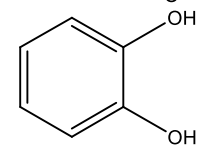
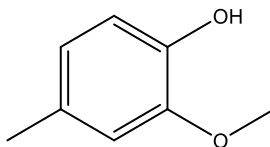
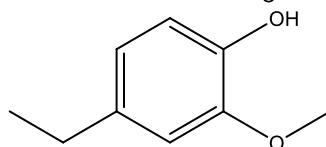
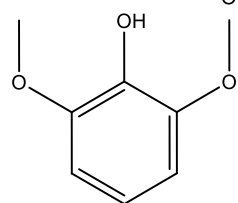
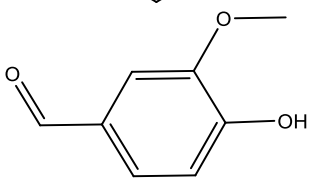
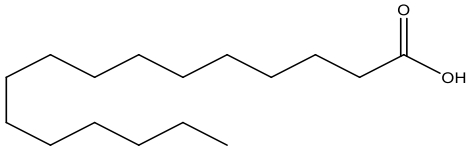
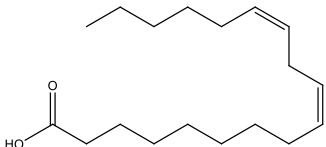
bulunan diğerk bir bileşen olan lignin hemiselülozdan çok daha düzensiz yapıya ve yüksek molekül ağırlığına sahiptir (Peterson et al., 2008). Hidrotermal ortamdaki suyun yoğunluğu arttıkça hidrolizin artmasından dolayı ligninin daha düşük molekül ağırlıklı bileşenlerine parçalanması artar (Saisu et al., 2003; Osada et al., 2006). Ligninin hidrotermal ortamda parçalanması sonucu genellikle fenolik bileşikler oluşur (Wahyudiono et al., 2008).

Su hem bir çözücü hem de bir tepken olarak davranırsa da aslında çoğu organik bileşik normal koşullar altında su ile etkileşmez. Ancak sıcaklık 250-350°C civarlarına ulaştığında bu eğilimde değişiklik meydana gelir ve su içerisindeki moleküller kimyasal tepkimelere katılır. Hammadde yapısında çapraz bağlı ester grupları, benzil aril eterleri, oksijen, hidrojen, sülfür bağlı sikloheksil fenil bileşikleri, benzonitriller, piridinkarbonitriller, benzamitler gibi çoğu bileşikler termal olarak reaktif olmasa da sıcaklık 250°C civarına gelmeye başladığında tepkimeye girebilme özelliğine sahip olurlar. Oksijen, sülfür ve azot bağlı sikloheksil fenil bileşikleri bu sıcaklıkta fenol, tiyofenol, anilin ile birlikte metilsiklopenten oluşturmak üzere ayrılabilir hale geçerken, benzonitriller, piridinkarbonitriller, benzamitler ve piridinkarboksamitler de amonyum karboksilatlarla hızlıca hidroliz olabirler (Zhang, 2010).

Hidrotermal sıvılaştırma sonucunda elde edilen ürünler pirolizle kıyaslandığında daha düşük oksijen içeriğine ve dolayısıyla daha yüksek ısı değere sahiptir (Huber et al., 2006). Reaksiyon süresi, sıcaklık, basınç, biyokütle parçacıklarının boyutu, katalizör kullanımı, tepkime ortamı gibi çok çeşitli etmenler elde edilen biyoyağların verim ve bileşimine etki eder. Genel olarak 250-350°C'de gerçekleştirilen hidrotermal sıvılaştırmada yaklaşık 300-350°C sıcaklıklara kadar biyoyağ veriminde artış olurken, daha yüksek sıcaklıklarda gaz ürün verimi artar. Diğerk bir önemli etmen ise kullanılan biyokütlenin çeşididir. Kullanılan biyokütlenin yapısındaki bileşenlere bağlı olarak elde edilen biyoyağ bileşimi değişiklik göstermektedir (Savage et al., 2010). Çizelge 2.2'de biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılması sonucu oluşan bazı temel ürünler gösterilmiştir.

Genel Bilgiler

Çizelge 2.2. Biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılmasında oluşan temel bileşikler.

Bileşik	Yapı
Asetik asit	
Furfural	
5-Hidroksimetilfurfural	
2-Metoksifenol	
1,2-Benzendiol	
2-Metoksi-4-metilfenol	
4-Etil-2-metoksifenol	
2,6-Dimetoksifenol	
4-Hidroksi-3-metoksibenzaldehit	
n-hekzadekanoik asit (palmitik asit)	
(Z, Z)-9,12-oktadekadienoik asit	

Genel Bilgiler

Bir yakıtın ulaşım sektöründe kullanılabilmesi için kendine özgü bazı fiziksel özelliklere sahip olması gerekir. Bu özellikler yüksek enerji içeriği, iyi bir yanma, etkin bir şekilde depolanabilme olarak gösterilebilir (Román-Leshkov et al., 2007). Biyokütle yapısında %40-60 oranında oksijen bulunurken yüksek kalitedeki yakıtlarda oksijen içeriği %1'in altındadır (Savage et al., 2010). Biyokütlerdeki oksijenin önemli bir kısmı dehidrasyon ya da dekarboksilasyon ile uzaklaştırılır (Toor et al., 2011). Ortamda fazla su bulunmasına rağmen dehidrasyon tepkimeleri genellikle yüksek sıcaklık ve basınçlarda hidrotermal ortamda gerçekleşir. Dehidrasyon tepkimeleri H_2SO_4 gibi Arrhenius asitlerinin küçük miktarlarının katalitik etki göstermesiyle hız kazanır (Peterson et al., 2008). Dekarboksilasyon tepkimeleri biyokütlerdeki oksijeni ısıl değeri olmayan CO_2 şeklinde uzaklaştırır (Şekil 2.10). Bunun yanı sıra H/C oranını artırıp daha kaliteli yakıtların oluşumuna sebep olmaktadır (Peterson et al., 2008; Savage et al., 2010).

Watanabe ve arkadaşları asetik asitin dekarboksilasyonunu süperkritik koşullarda, $400^\circ C$ 'de 25-40 MPa basınç altında KOH ve ZrO_2 katalizörü ile gerçekleştirmişlerdir. İşlem sonucunda ZrO_2 katalizörü ile ürün olarak CH_3COCH_3 , CO_2 ve H_2O oluşurken alkali katalizör ile CH_3COCH_3 , CO_2 , CH_4 ve H_2O oluşmuştur (Watanabe et al., 2001). Changi ve arkadaşları fenilalanin davranışını 220 , 250 , 280 ve $350^\circ C$ 'deki hidrotermal koşullarda incelemişlerdir. Bu koşullarda, feniletaminin başlıca ürün olup fenilalaninin dekarboksilasyonu sonucu oluşmuştur (Changi et al., 2012).



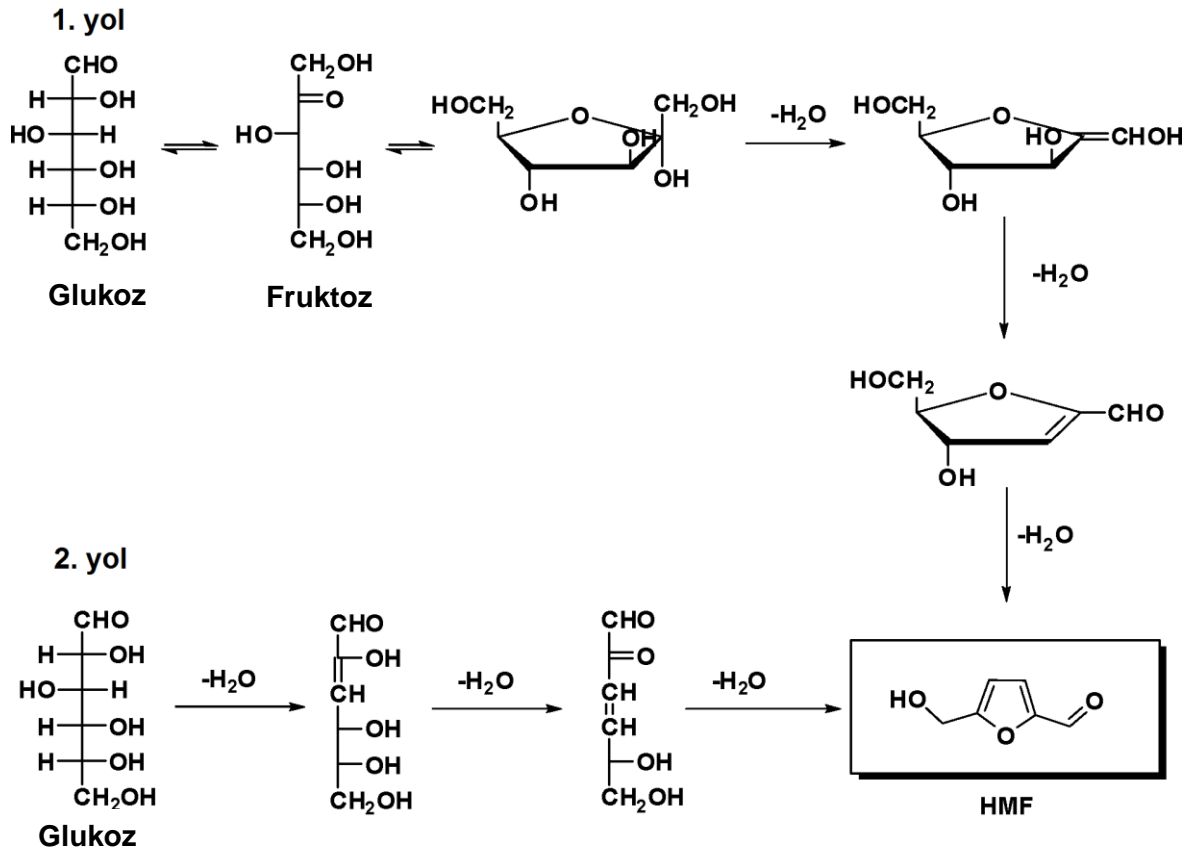
Şekil 2.10. Dekarboksilasyon ile oksijenin yapıdan uzaklaştırılması.

Hidrotermal işlem sonucunda elde edilen biyo-yağlar iyileştirilerek dizel ya da benzin yerine kullanılabilir. Biyo-yağlardan yüksek kaliteli sıvı yakıtların elde edilmesi için iyileştirme işlemleri fiziksel (ayırma, ekstraksiyon, çözücü ekleme), kimyasal ya da katalitik olarak gerçekleştirilebilir (Bridgwater, 2011). Hidrodeoksijenasyon işlemi biyo-yağ iyileştirme yöntemlerinden biri olup heterojen

Genel Bilgiler

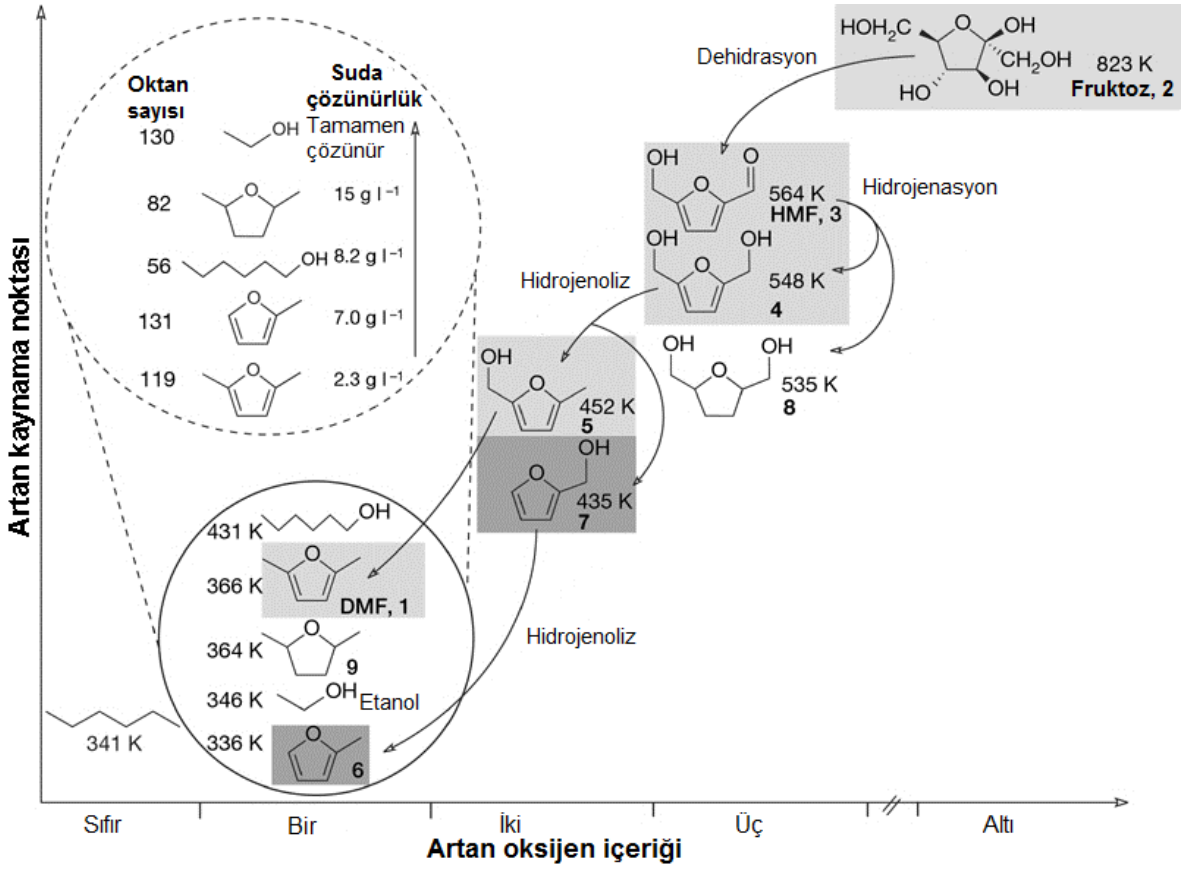
katalizör varlığında 300-600°C sıcaklık aralığında ve yüksek H₂ basıncı altında gerçekleştirilir. Hidrodeoksijenasyon sırasında biyo-yağda bulunan oksijen su ve doymun C-C bağları oluşturmak için H₂ ile reaksiyona girer. Bu sayede yakıtın enerji içeriği ve kararlılığı önemli ölçüde artmaktadır (Huber et al., 2006).

Hidrotermal sıvılaştırma sonucu oluşan ürünlerden hidroksimetilfurfural veya 5-(hidroksimetil)furfural (HMF) biyo-tabanlı ürünler için endüstriyel açıdan oldukça önemlidir. Özellikle plastik monomerleri, çözücü ve yakıtlar gibi önemli uygulama alanları olan kimyasalların başlangıç maddesi olarak kullanılır. Genellikle 6 C'lu şekerlerin dehidrasyonu sonucu oluşmaktadır (Ståhlberg et al., 2011). Hidroksimetilfurfural'ın dehidrasyonla oluşumu yan reaksiyonlardan dolayı karışık bir işlemdir. Fruktozun yüksek sıcaklıklarda bozunması sırasında izomerizasyon, dehidrasyon, parçalanma ve kondenzasyon ürünleri oluşabilmektedir. Fruktoz dehidrasyon mekanizması kesin olarak belirli olmasa da Şekil 2.11'de gösterildiği gibi iki farklı yolla HMF oluşumu öne sürülmüştür (Rosatella et al., 2011).



Şekil 2.11. 5-(Hidroksimetil)furfural oluşumu için önerilen iki farklı yol (Rosatella et al., 2011).

Genel Bilgiler



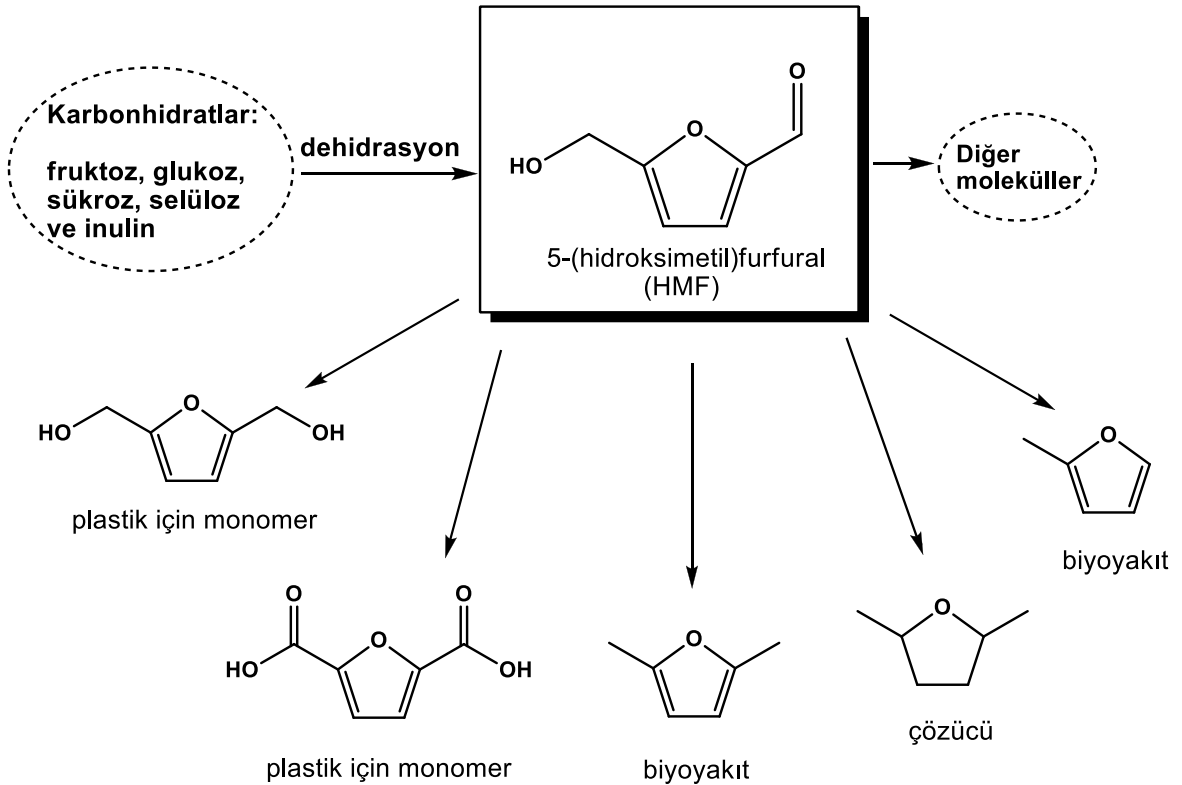
Şekil 2.12. Heksozlardan oksijen uzaklaştırılmasıyla oluşan C₆-hidrokarbonlarının etanolla karşılaştırmalı olarak kaynama noktaları. Şekildeki bileşikler: 2,5-dimetilfuran (DMF, 1); D-fruktoz (2), 5-hidroksimetilfural (HMF, 3); 2,5-dihidroksimetilfuran (4); 2-metil,5-hidroksimetilfuran (5); 2-metilfuran (6); furfural alcohol (7); 2,5-dihidroksimetiltetrahidrofuran (8); ve 2,5-dimetiltetrahidrofuran (9). Nature Publishing Group izni ile kullanılmıştır (Román-Leshkov et al., 2007).

Román-Leshkov ve arkadaşları biyo-tabanlı sıvı yakıt olan 2,5-dimetilfuran üretimi ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Şekil 2.12'de bu çalışma şematik olarak gösterilmiştir. Fruktoz gibi 6 C'lu heksozlardan 2,5-dimetilfuran eldesi sırasında meydana gelen ürünlerin oksijen içeriklerinin ve kaynama noktalarının değişimi belirtilmiştir. Ayrıca tek oksijenli C₆ bileşiklerinin oktan sayısı ve sudaki çözünürlükleri etanolla karşılaştırmalı olarak şekilde gösterilmiştir. Şekildeki açık gri kutular reaktantları, ürünleri ve birincil ara ürünleri göstermektedir. Koyu gri kutular oluşan yan ürünleri ve bu ürünleri oluşturan ara ürünleri göstermektedir. Çalışmanın ilk basamağında fruktozun asit katalizli dehidrasyonu sonucunda 5-(hidroksimetil)furfural elde edilmiştir. HMF'in normal kaynama noktası çok yüksek olduğundan ulaşım sektöründe sıvı yakıt olarak kullanılamaz. Daha sonra HMF'in

Genel Bilgiler

bakır-rutenyum (CuRu) katalizörü varlığında C-O bağlarının hidrojenolizi ile 2,5-dimetilfuran elde edilmiştir. Dehidrasyon tepkimeleri 180°C'de ve bu sıcaklıkta oluşan buhar basıncı altında, hidrojenoliz tepkimeleri 220°C'de ve 6,8 barlık H₂ basıncında gerçekleştirilmiştir. Fruktozdan 5 oksijen atomunun uzaklaştırılması sonucu elde edilen 2,5-dimetilfuran oluşumu ile yüksek enerji yoğunluğu korunurken (30 kJ.cm⁻³), kaynama noktası sıvı yakıtlar için uygun bir değere azalmış, aynı zamanda düşük çözünürlük ve yüksek oktan sayısı (RON) elde edilmiştir (Román-Leshkov et al., 2007).

5-(Hidroksimetil)furfural sadece biyoyakıt üretiminde kullanılan dimetilfuran gibi bileşiklerin eldesinde değil aynı zamanda levülinik asit, 2,5-furandikarboksilik asit, 2,5-diformilfuran, dihidroksimetilfuran ve 5-hidroksi-4-keto-2-pentenoik asit gibi önemli bileşiklerin eldesinde de kullanılmaktadır (Rosatella et al., 2011). Şekil 2.13'de karbonhidratlardan 5-(hidroksimetil)furfural eldesi ve önemli kimyasallara dönüşümü şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.13. Karbonhidratlardan 5-(hidroksimetil)furfural eldesi ve önemli kimyasallara dönüşümü (Rosatella et al., 2011 ve Ståhlberg et al., 2011).

2.4.2.2.3. Hidrotermal Gazlaştırma

Hidrotermal gazlaştırma biyokütlenin yüksek sıcaklıkta ve basınçlı su ortamında önce sıvı bileşenlere daha sonra gaz bileşenlere termokimyasal olarak parçalandığı bir işlemdir (Elliott, 2011). Hidrotermal gazlaştırmada suyun kritik noktası civarında ve kritik üstü koşullarında çözücü ve reaktif olma özelliğinden faydalanılmaktadır. Biyokütle kritik altı ve kritik üstü şartlarda hızlı bir şekilde hidrolize uğrar. Süperkritik su koşullarında biyokütlenin parçalanması ile oluşan reaktif türlerin suda çözünmesi biyo-çar oluşumunu engelleyerek yüksek gaz veriminin elde edilmesini sağlar (Kruse, 2009).

Hidrotermal gazlaştırmının en yaygın kullanım amacı metan gazı ve hidrojen gazı eldesidir (Savage et al., 2010). İşlem elde edilmek istenen ürünlere göre üç bölüme ayrılabilir (Peterson et al., 2008).

- Hidrojen içeriği bakımından zengin gaz ürün eldesi (500°C üstü sıcaklıklarda katalizörsüz ya da metal olmayan katalizör kullanılarak)
- Metan içeriği bakımından zengin gaz ürün eldesi (Kritik sıcaklık civarı ile 500°C sıcaklıklar arasında katalizör kullanılarak)
- Kritik altı sıcaklıklarda katalizör kullanılarak gaz ürün eldesi

Biyokütlenin bozunma kimyası oldukça karmaşıktır. Hidrotermal gazlaştırma işleminde biyokütle hidroliz tepkimeleriyle daha düşük molekül ağırlıklı bileşiklere parçalanır. Hidroliz tepkimesi dışında termal bozunma, su-gaz değişim tepkimesi ve metanlaşma gibi çok sayıda tepkime de meydana gelebilmektedir. Yüksek sıcaklık biyokütlenin yapısındaki bileşenlerin bağlarını parçalayarak H₂, CH₄, CO ve CO₂ gibi gazların oluşmasını sağlar. Kritik altı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidrotermal gazlaştırma işlemlerinde katalizör kullanılması gereklidir (Kruse, 2008; Osada et al., 2006). Katalizör kullanımı düşük sıcaklıklarda gazlaştırma işleminin gerçekleştirilmesine olanak sağlar. Bu amaçla nikel, rubidyum, rodyum ve alkali tuzları gibi katalizörler kullanılabilir (Kruse, 2009). Yüksek sıcaklıklarda, 500-800°C sıcak aralığında gerçekleştirilen hidrotermal gazlaştırmada ise serbest radikal mekanizmaları etkin olup, piroliz ve su-gaz değişim tepkimeleri H₂ gazı oluşturmak üzere etkin duruma geçmektedir (Lee et al., 2002; Savage et al.,

Genel Bilgiler

2010). 600°C civarı sıcaklıklardaki süperkritik su içerisinde biyokütlelerin neredeyse tam dönüşümü sağlanarak hidrojen zengin gaz ürün elde edilebilmektedir. Biyokütle yapısındaki karbon başlıca CO₂'e dönüşür. Sıcaklığın gaz ürün bileşimi ve verimine etkisi 500-700°C arasında çok fazla iken, kritik üstü koşullardaki basıncın etkisi çok az olmaktadır (Peterson et al., 2008). Glukozun 480-750°C ve 28 MPa basınçtaki süperkritik suda gazlaştırıldığı çalışmada 660°C üzerindeki sıcaklık artışında H₂ gaz oranının arttığı rapor edilmiştir. Bu sıcaklıkta CO oluşumu de en üst seviyeye çıkmasına karşın artan sıcaklıkla birlikte su-gaz değişim tepkimesiyle CO oluşumu azalmıştır (Lee et al., 2002; Savage et al., 2010). Ancak yüksek glukoz derişimlerinde gazlaştırma oranının azaldığı tespit edilmiştir. Bunun önüne geçilmesi için katalizör olarak aktif karbon kullanılmış ve glukozun tamamının hidrojen içeriği bakımından zengin gaza dönüştüğü rapor edilmiştir (Xu et al., 1996).

Biyokütle yapısındaki lignin hidrotermal ortamda daha düşük molekül ağırlıklı fenolik bileşikler oluşturmak üzere bozunmaktadır. Ancak eliminasyon tepkimeleri formaldehit oluşumuna neden olur ve formaldehit de alkil fenollerle kondensasyon tepkimesine girer. Bunun sonucunda alkil fenoller polimerleşerek, formaldehitin çapraz bağlı etkin madde olarak görev yaptığı yüksek molekül ağırlıklı bileşikler meydana getirirler. Bu yüzden lignin varlığı biyo-çar oluşumunu arttırırken gaz verimini düşürür. (Savage et al., 2010; Yoshida and Matsumura, 2001; Osada et al., 2004). Ancak süperkritik koşullarda rutenyum katalizörleri ile selüloz ve lignin tamamen CH₄ ve CO₂ vermek üzere gazlaştırılabilir (Osada et al., 2006).

Hidrotermal gazlaştırmanın ıslak biyokütlelere uygulanabilmesi, yüksek ısı verim, düşük CO ile hidrojen zengin ürün eldesi, kurum ve katran oluşumunun az olması gibi avantajları vardır (Schmieder et al., 2000). Elde edilen ürünlerin gaz türbinlerinde, yakıt hücrelerinde ve kimyasal sentezlerde çok geniş uygulama alanları vardır (Yoshida et al., 2003).

2.4.2.2.4. Hidrotermal Karbonlaştırma

Hidrotermal karbonlaştırma biyokütlenin değerli ürünlere dönüştürülmesi konusunda yeni sayılabilecek bir termokimyasal dönüşüm işlemidir. Bu işlem çevre

Genel Bilgiler

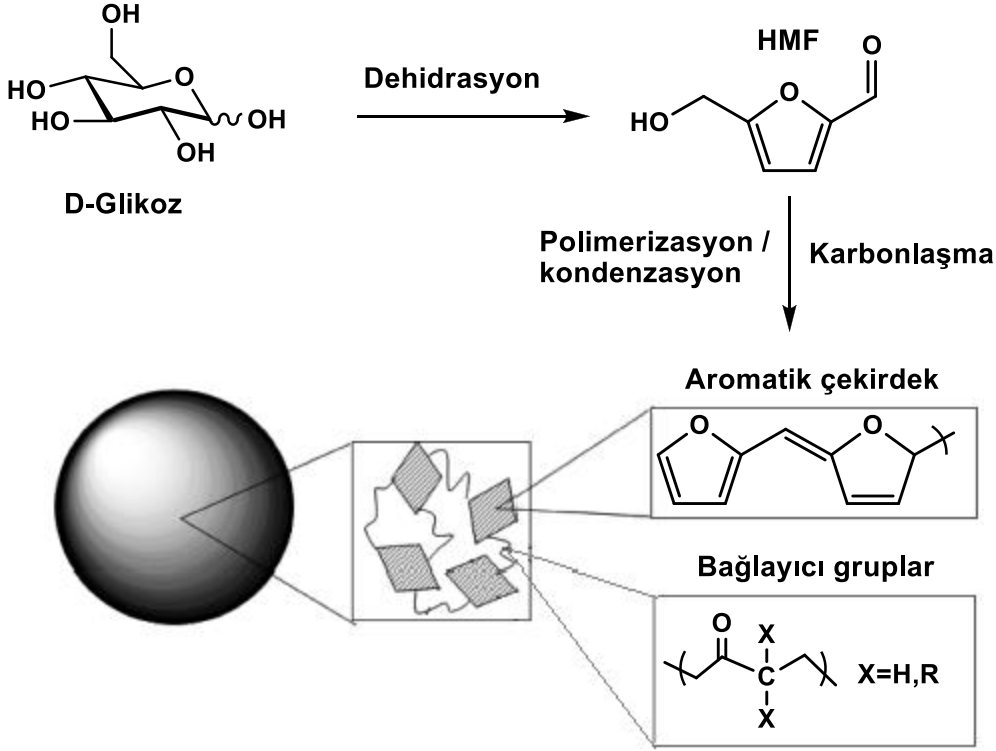
dostu ve ucuz bir tekniktir. Biyokütlenin su içerisinde genellikle 180-250°C sıcaklıklarda 2-10 MPa basınç altında birkaç saat işlem görmesi sonucunda gerçekleştirilir (Xiao et al., 2012). Hidrotermal karbonlaştırmanın gerçekleştirildiği koşullarda su, tepkimenin gerçekleşmesi için katalizör görevi görmektedir (Peterson et al., 2008). Bu işlem klasik karbonlaştırmaya göre daha düşük enerji gerektirir ve daha kısa sürelerde daha çok ürün elde edilebilmesine olanak sağlar (Kumar, 2010). Ayrıca yöntemin düşük karbonizasyon sıcaklığı, sulu faz sentezi, pahalı olmayan yenilenebilir maddelerin karbon kaynağı olarak kullanılması (karbonhidratlar ve türevleri veya ham biyoküteller), nanopartikül ya da fonksiyonel monomerler gibi önemli kimyasalların yapıya dahil edilebilmesi gibi avantajları dikkat çekmektedir (Kubo, 2011).

Karbonhidratların, selülozun ve diğer biyokütellerin hidrotermal karbonlaştırma ile karbonca zengin malzemelere dönüşümü için çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Titirici et al., 2007; Titirici et al., 2008; Yu et al., 2004; Cakan et al., 2008; Jamari et al., 2012). Karbonhidratların biyokütle kaynağı olarak kullanıldığı hidrotermal karbonlaştırma tepkimeleri temelde üç önemli basamakta gerçekleşir. Bunlar;

- Karbonhidratların 5-hidroksimetil furfural veya furfurala dehidrasyonu,
- Polifuranlar oluşturmak üzere polimerizasyon,
- İleri moleküller arası dehidrasyon ile karbonlaşmadır.

Şekil 2.14'de D-glukozun hidrotermal karbonlaşması için önerilen reaksiyon mekanizması gösterilmiştir. Karbohidratlardan elde edilen hidrotermal karbonlar pek çok polar fonksiyonel gruplara sahip, mikrometre boyutlarında, küresel parçacıklar şeklindedir. Yüzeydeki bu fonksiyonel gruplar sayesinde ürün daha hidrofilik hale gelerek suda kolaylıkla dağılabilir. Elde edilen parçacıkların boyutu temel olarak karbonlaştırma zamanına ve reaksiyon ortamına eklenen katkı maddelerine bağlı olarak değişir. Bu yüzden hidrotermal yöntemle elde edilen karbonların kendine has özellikleri vardır. Nanoteknoloji ve malzeme bilimi gibi alanlarda artan uygulamalarına bağlı olarak hidrotermal karbonlaştırma konusundaki çalışmalar artış göstermektedir (Kubo, 2011).

Genel Bilgiler



Şekil 2.14. D-Glukozun hidrotermal karbonlaşması için önerilen reaksiyon mekanizması (Kubo, 2011; Baccile et al., 2009).

2.4.2.3. Yakma

Yakma, biyokütlenin yapısında bulunan karbon, hidrojen, oksijen ve azotun havadaki oksijenle tepkimeye girdiği ekzotermik bir işlemdir. Bu yöntem, ısı elde etmek için biyokütlenin kullanıldığı en basit ve en çok kullanılan yöntemdir. Yakma, ısı ve elektrik enerjisi üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Yokoyama and Matsumura, 2008). Elektrik enerjisi endüstriyel kazanlarda bulunan suyun buharlaştırılıp, buharın türbin jeneratörlerinde elektrik enerjisine dönüştürülmesine dayanmaktadır (Klass, 1998).

Biyokütlenin sahip olduğu enerji içeriği veya ısıl değeri spesifik koşullarda yakma sırasında açığa çıkan ısı şeklinde tanımlanır. Yakma sırasında açığa çıkan ısı miktarı yakıt olarak kullanılan biyokütlenin karbon içeriğine, kül içeriğine, nem içeriğine ve dönüşüm oranına bağlıdır. Biyokütle içeriğindeki karbon miktarı arttıkça ısıl değerde artış olmaktadır. Bu durum karbon-karbon bağının enerji değerinin, karbon-oksijen ve karbon-hidrojen bağından daha fazla olmasıyla açıklanabilir (Jenkins et al., 2011; McKendry, 2002). Kül miktarı %1'in altında olan

Genel Bilgiler

odunsu biyokütlelerde ısı değeri yaklaşık olarak 20 MJ.kg^{-1} değerinde olup, kül miktarındaki her %1'lik artış ısı değeri $0,2 \text{ MJ.kg}^{-1}$ civarında bir kayba neden olur. Nem içeriği yüksek olan biyokütlelerde ise açığa çıkan ısının büyük bir kısmı yapıdaki suyun buharlaştırılması için kullanılmaktadır. Hatta çoğu biyokütle için nem oranı %90'ı aştığında suyun buharlaştırılması için gerekli enerji miktarı hammaddenin ısı değerini aşmaktadır. Yakma işleminde kullanılacak olan hammaddenin nem içeriği fazla olduğunda genellikle doğal gaz ya da diğer yakıtlarla birlikte kullanılırlar (Jenkins et al., 2011).

2.5. Literatürü Gözden Geçirme

Hidrotermal işlemle ilgili yapılan çalışmalar literatürde kendine geniş bir yer bulmaktadır. Bu çalışmalar katalizörsüz gerçekleştirilen hidrotermal sıvılaştırma ve katalizörlü olarak gerçekleştirilen katalitik hidrotermal sıvılaştırma olmak üzere iki ana başlık altında toplanmıştır.

2.5.1. Hidrotermal Sıvılaştırma

Odunsu biyokütleler, lignin, pirinç kabuğu gibi çok çeşitli biyokütle kaynakları hidrotermal çalışmalarda kullanılmıştır. Bir mikroalg olan *Nannochloropsis sp.* hidrotermal işlemle $200-500^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklar arasında 60 dakika bekleme süresinde sıvılaştırıldığı çalışmada en yüksek biyoyağ veriminin (ağ. %43) 350°C 'de elde edildiği rapor edilmiştir. Elde edilen biyoyağın ısı değeri 39 MJ.kg^{-1} ile hampetrole yakın bir değer olmuştur (Brown et al., 2010). Başka bir mikroalg olan *Dunaliella tertiolecta* $300-380^{\circ}\text{C}$ 'de 10-100 dakika bekleme sürelerinde sıvılaştırıldığı çalışmada en yüksek biyoyağ verimi (ağ. %36.9) 360°C 'de 30 dakika alıkonma süresinde gerçekleştirilen deneyden elde edilmiştir. Elde edilen biyoyağın ısı değeri ise 26.62 MJ.kg^{-1} 'dir (Zou et al., 2010). Jena ve arkadaşları, *Spirulina plantesis* mikroalginin hidrotermal sıvılaştırmasını $200-380^{\circ}\text{C}$ 'de 0-120 dakika alıkonma sürelerinde %10-50 arasındaki katı derişimlerinde gerçekleştirmiştir. Elde edilen en yüksek biyoyağ verimi (350°C , 60 dakika, %20 katı derişimi) ağ. %39.9'dur. $350-380^{\circ}\text{C}$ 'deki çalışma koşullarındaki biyoyağın ısı değeri hampetrole benzer olarak $34.7-39 \text{ MJ.kg}^{-1}$ olmuştur (Jena et al., 2011). Deniz yosunlarından *Sargassum patens C. Agardh* $320-380^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklar arasında, 15-90 dakika kalma

Genel Bilgiler

sürelerinde sıvılaştırıldığında en yüksek biyoyağ verimi (ağ. %32.1) 340°C sıcaklık ve 15 dakika alıkonma süresindeki deneyden elde edilmiştir. Elde edilen biyoyağın ısı değeri 27.1 MJ.kg⁻¹'dir (Li et al., 2012). Lignin, pirinç çeltiği ve talaşın 280°C, 15 dakika alıkonma süresinde hidrotermal sıvılaştırılmasının gerçekleştirildiği çalışmada en yüksek biyoyağ miktarı (ağ. %8.6) talaştan elde edilmiştir (Karagöz et al., 2005). Su sümbülü, pirinç çöpü, selüloz ve ksilanın 300°C'de 30 dakika alıkonma süresinde hidrotermal sıvılaştırılmasının gerçekleştirildiği çalışmada en yüksek ağır yağ verimi (ağ. %21.62) pirinç çöpünden elde edilmiştir (Gao et al., 2011). 175-450°C sıcaklıklarda 5-60 dakikalık sürelerde mikroalg hidrotermal işleme tabi tutulduğunda en yüksek biyoyağ verimi 375°C'de 5 dakikalık sürede elde edilmiştir (Alba et al., 2012). Deniz yosunu türü biyokütlerin yapılarında karbohidratlar, proteinler, nükleik asitler ve yağlar bulunurken odunsu biyokütlerde selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşiklerinin bulunması nedeniyle bu iki tür biyokütlerin hidrotermal işlem görmesi sonucunda farklı ürün bileşimleri elde edilir. Odun bileşenleri daha dayanıklı olduğundan yüksek biyoyağ verimi elde edilmesi için katalizör kullanılması tercih edilmektedir (Li et al., 2011; Zhou et al., 2011).

2.5.2. Katalitik Hidrotermal Sıvılaştırma

Hidrotermal koşullarda biyokütlerin sıvılaştırılması için homojen ve heterojen katalizörlerle gerçekleştirilmiş çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Heterojen katalizörler fenol gibi model bileşiklerin hidrotermal işlemde hidrdeoksijenasyonu için kullanılmıştır (Yang et al., 2008; Yoosuk et al., 2012). Biyokütlerin hidrotermal sıvılaştırılmasında homojen katalizörlerin daha etkin olduğu rapor edilmiştir (Maldas et al., 1997; Karagöz et al 2005; Yin and Tan, 2012). Odunsu biyokütlerin 280°C'de 15 dakika alıkonma süresinde K₂CO₃, KOH, Na₂CO₃ ve NaOH katalizörleri varlığında hidrotermal olarak sıvılaştırıldığı çalışmada en yüksek biyoyağ verimi (ağ. %33.7) K₂CO₃ kullanılan deneyden elde edilmiştir. Biyoyağ verimi sırasıyla K₂CO₃, KOH, Na₂CO₃, NaOH katalizörlerinin kullanımında azalmıştır (Karagöz et al., 2005). Boş palmye meyvesi demetinin 270°C, 2 MPa'da 20 dakika alıkonma süresinde K₂CO₃, KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak sıvılaştırıldığı çalışmada katalizörlerin aktiviteleri önceki çalışmayla uyumlu olmuştur (Akhtar et al., 2010). Ceviz kabuğunun farklı derişimlerde asit

Genel Bilgiler

(ağ. %1-5) ve bazlar (0-1,0 M) kullanılarak 200-300°C sıcaklıklarda hidrotermal sıvılaştırıldığı çalışmada baz derişiminin veya sıcaklığın artmasıyla daha düşük moleköl ağırlıklı hidrokarbon içeriğine sahip biyoyağların oluşumunu artırdığı rapor edilmiştir (Liu et al., 2006).

Odunsu biyokütlenin Ca(OH)_2 , KOH, K_2CO_3 , NaOH, Na_2CO_3 , RbOH, CsOH, Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 gibi alkali hidroksit ve tuz katalizörleri ile 280°C'de sıvılaştırıldığı çalışmalarda katalizörlerin yüksek aktivite göstererek hem sıvı ürün verimini artırdığı hem de sıvı ürün içeriğine etki ettiği rapor edilmiştir (Karagöz et al., 2004; 2005; 2006). Çeşitli biyokütlelerin Na_2CO_3 katalizörü varlığında 300-340°C sıcaklıklarda hidrotermal yöntemle sıvılaştırıldığı deneylerde %27-60 arasında yağ elde edilmiştir (Minowa et al., 1995a; 1995b). Lignin %8-15'lik NaOH çözeltisiyle sıvılaştırılmıştır. CuO, CuSO_4 , FeCl_3 , Fe_2O_3 bileşikleri katalizör olarak kullanıldığında fenolik bileşiklerin veriminde artış olmuştur (Wu et al., 1995). Selülozun 200-350°C sıcaklıklarda hidrotermal işleme tabi tutulduğu deneylerde Na_2CO_3 ve Ni katalizör olarak kullanılmıştır. Alkali katalizör sıvı ürün verimini artırmış, katı ürün verimini ise azaltmıştır (Minowa et al., 1998). Kruse ve arkadaşlarının biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırması ve gazlaştırması üzerine yaptığı çalışmalarda alkali tuz katalizörlerinin gazlaştırma işleminde H_2 gazı verimini, sıvılaştırma işleminde ise biyo-yağ verimini artırdığı rapor edilmiştir (Kruse et al., 2000; 2005; 2007). Kullanılan biyokütle çeşidine göre ürün dağılımının değişiklik gösterdiği belirtilen çalışmaların bazılarında katalizör olarak K_2CO_3 alkali tuzu da kullanılmıştır. K_2CO_3 'ün moleküler hidrojenin ayrılması ile hidrojenasyon tepkimesini hızlandırdığı rapor edilmiştir (Wahyudiono et al., 2006; 2007; 2008). Biyokütleden hidrotermal yöntemle spesifik kimyasallar elde edildiği çalışmalar da bulunmaktadır. Biyokütleden hidrotermal işleme asetik asitin elde edildiği çalışmalarda H_2O_2 katalizör olarak kullanılmıştır (Jin et al., 2000a; 2000b; 2001; 2002a; 2002b; 2005; 2006). Biyokütleden katalizörsüz ve H_2O_2 katalizörü kullanılarak karboksilik asitlerin üretildiği çalışmada asetik asit, formik asit, propiyonik asit, süksinik asit ve laktik asit elde edilmiştir (Quitain et al., 2002).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Hammadde ve Katalizörler

Yapılan deneysel çalışmalarda biyokütle kaynağı olarak sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) ve doğu kayını (*Fagus orientalis* L.) talaşları kullanılmıştır. 0,850 – 1,60 mm parçacık boyutundaki sarıçam ve doğu kayını talaşları atık olarak Karabük Üniversitesi, Mobilya ve Dekorasyon Bölümü Uygulama Atölyesi'nden temin edilmiştir. Deneylerde katalizör olarak kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sodyum perborat monohidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), disodyum oktaborat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve borik asit (H_3BO_3) kullanılmıştır. Kolemanit, sodyum perborat monohidrat ve disodyum oktaborat tetrahidrat Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından temin edilmiştir. Borik asit ise analitik saflıkta olup Merck AG'den (Darmstadt, Germany) temin edilmiştir.

3.1.1. Hammaddeye Yapılan Analizler

Deneysel çalışmalarımızda biyokütle kaynağı olarak kullanılan sarıçam ve doğu kayını talaşlarına kısmi analiz (nem tayini, uçucu madde tayini, kül tayini, sabit karbon miktarı tayini) ile kimyasal bileşen analizi (ekstraktif madde, lignin, selüloz ve hemiselüloz tayini) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca hammaddelere elementel analiz ve FTIR analizi yapılmıştır.

3.1.1.1. Kısmi Analiz

3.1.1.1.1. Nem Tayini

Hammaddelerdeki nem miktarlarının belirlenmesinde şu yöntem izlenmiştir. Başlangıçta kuru olan örnekler sabit oda sıcaklığında ($25 \pm 0,5^\circ\text{C}$) hassas terazide dikkatlice tartılarak ($\pm 0,0001$ g) ilk ağırlıkları (W_0) belirlenmiştir. Saat camına konulan örnekler $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 'deki etüvde yaklaşık bir saat süreyle bekletilmiştir. Etüvden kuru halde çıkarılan örnekler havadan nem kapmaması için desikatörde oda sıcaklığına soğutulup hassas terazide tekrar tartılarak son ağırlıkları (W_s) belirlenmiştir.

Hammaddelerdeki yüzde nem içeriği aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

Deneysel Çalışmalar

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

W_0 ve W_s sırası ile hammaddelerin etüvde kurutulmadan önceki ve kurutulduktan sonraki ağırlıklarıdır (g).

3.1.1.1.2. Uçucu Madde Tayini

Uçucu madde tayini American Society for Testing and Materials (ASTM) E-872 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 1 g ağırlığındaki örnekler önce kurutulmuştur. Hassas terazide sabit oda sıcaklığında ($25 \pm 0,5^\circ\text{C}$) dikkatlice tartılarak ($\pm 0,0001$ g) ilk ağırlıkları (W_0) belirlenmiştir. Kapalı bir şekilde, sabit tartıma getirilmiş porselen krozeye konularak, 7 dakika boyunca $950 \pm 5^\circ\text{C}$ 'deki fırında bekletilmiştir. Ardından kroze, desikatörde soğutulmuş ve oda sıcaklığında tartılarak son ağırlıkları (W_s) belirlenmiştir. Sabit bir değere ulaşılan kadar bu işlemler tekrarlanarak uçucu madde miktarı bulunmuştur.

Hammaddelerdeki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

$$\text{Uçucu madde miktarı \%} = [(W_0 - W_s) / W_0] \times 100 \quad (3.2)$$

Burada;

W_0 : Alınan biyokütle ağırlığı (g),

W_s : Deneyden sonraki ürün ağırlığıdır (g).

3.1.1.1.3. Kül Tayini

Hammaddeler için American Society for Testing and Materials (ASTM) D-1102 standardına göre yapılan kül tayininde, yaklaşık 2 g örnek alınarak etüvde kurutulmuştur. Desikatörde oda sıcaklığına getirilen örnek ($25 \pm 0,5^\circ\text{C}$) hassas terazide dikkatlice tartılarak ($\pm 0,0001$ g) ilk ağırlığı (W_0) belirlenmiştir. Daha sonra örnek, sabit tartıma getirilmiş porselen krozeye konularak kül fırınının sıcaklığı yavaş yavaş 600°C 'ye çıkarılmıştır. Örnek içeriğindeki tüm karbon tamamen yanana kadar bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Fırından alınan krozeler desikatörde oda sıcaklığına soğutulup hassas terazide tartılarak (W_s) miktarı bulunmuştur. Hammadde içerisindeki yüzde kül miktarı aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

Deneyisel Çalışmalar

$$\text{Kül (\%)} = (W_s / W_0) \times 100 \quad (3.3)$$

Burada;

W_0 : Kuru haldeki biyokütle ağırlığı (g),

W_s : Kül ağırlığıdır (g).

3.1.1.1.4. Sabit Karbon Miktarı Tayini

Hammaddelerdeki sabit karbon miktarları aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

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

3.1.1.2. Kimyasal Bileşen Analizi

Hammaddelerin kimyasal bileşenleri (ekstraktif madde, hemiselüloz, lignin ve selüloz) Li ve arkadaşlarının çalışmasında yer alan analitik metodlardan faydalanılarak belirlenmiştir (Li et al., 2004).

3.1.1.2.1. Ekstraktif Madde Tayini

Odunsu biyokütlelerde miktar olarak az olsa da yağ asitleri, reçine asitleri, tanenler, fenolik bileşikler, boyar maddeler, terpenler, nişasta gibi çeşitli maddeler bulunmaktadır. Bu maddeler polar ya da apolar çözücüler ile kolayca ekstrakte edilebilmektedir. Bu maddelerden yağlar, reçineler, vakslar, uçucu olmayan hidrokarbonlar, düşük moleküllü karbonhidratlar, tuzlar ve suda çözünmeyen diğer bileşikler alkol benzen ekstraksiyonu ile belirlenir.

Bu çalışmada kurutulmuş biyokütle örneği (G_0) benzen/etanol (2:1 hacim oranında) ile 3 saat boyunca karıştırılmıştır. Süzgeç kağıdına süzülen kalıntı bir süre oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 105 - 110°C'de tutulan etüvde sabit tartıma kadar kurutulmuştur. Daha sonra kalıntı desikatör içinde oda sıcaklığına kadar soğutulup tartılmıştır (G_1). Ekstraktif madde miktarı aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır.

Deneysel Çalışmalar

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

Burada;

W_1 = Ekstraktif madde miktarı

G_0 = Başlangıçta alınan örnek (g)

G_1 = Ekstraksiyon işleminden sonra kalan kalıntı (g)

3.1.1.2.2. Hemiselüloz Analizi

Ekstraksiyon analizi sonucunda kalan kalıntıdan 6 g balona konulmuş ve üstüne 150 mL NaOH çözeltisi (20 g/L) ilave edilmiştir. Karışım geri soğutucu altında 3,5 saat karıştırılmış; atık, süzgeç kağıdında süzüldükten sonra Na^+ iyonu kalmayana kadar saf su ile yıkanarak sabit tartıma getirilip miktarı belirlenmiştir (G_2). Hemiselüloz miktarları aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$\%W_2 = [(G_1 - G_2) / G_0] \times 100 \quad (3.6)$$

Burada;

W_2 = Hemiselüloz yüzdesi

G_0 = Baslangıçta alınan örnek (g)

G_1 = Ekstraksiyon işleminden sonra kalan kalıntı (g)

G_2 = Sabit tartımdan sonra kalan kalıntı (g)

3.1.1.2.3. Lignin Analizi

Ekstraksiyon analizi sonunda kalan kalıntıdan yaklaşık 1,00 g alınarak sabit ağırlığa gelene kadar etüvde kurutulmuştur. Desikatörde soğutulup sabit tartıma getirilen örnek tartılmıştır (G_3). Balona konulan örnek üzerine yavaşça %72'lik 30 mL H_2SO_4 çözeltisi dökülerek karışım $15^\circ C$ 'deki su banyosunda 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra 300 mL saf su ile asit derişimi seyreltilip karışım geri soğutucu altında 1 saat kaynatılmıştır. Karışım soğuduktan sonra süzgeç kâğıdında süzülerek sıcak saf su ile sülfat iyonu kalmayana kadar yıkanmıştır (Sülfat iyonu % 10'luk baryum klorür çözeltisi ile tespit edilmiştir). Kalıntı sabit tartıma getirilip tartılarak G_4 miktarı saptanmıştır. Lignin miktarları aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır.

DeneySEL Çalışmalar

$$\% W_3 = [(G_4 - (1 - W_1)) / G_3] \times 100 \quad (3.7)$$

Burada;

W_3 = Lignin miktarı

W_1 = Ekstrakte edilen madde miktarı

G_3 = Ekstraksiyon analizi sonucunda kalan kuru kalıntı, g

G_4 = Lignin analizi sonucu sabit tartımdan sonra kalan kalıntı, g

3.1.1.2.4. Selüloz Analizi

Hammaddelerin selüloz içerikleri, deneysel olarak belirlenen lignin, hemiselüloz ve ekstraktif madde yüzdelerinin toplanıp, toplamın yüzden çıkarılması ile belirlendi.

$$\% \text{ Selüloz miktarı } (W_4) = 100 - (A_d + W_1 + W_2 + W_3) \quad (3.8)$$

A_d = % Kül

W_1 = % Ekstrakte edilen madde miktarı

W_2 = % Hemiselüloz miktarı

W_3 = % Lignin miktarı

W_4 = % Selüloz miktarı

3.1.1.3. Elementel Analiz

Biyokütle olarak kullanılan hammaddelere LECO CHNS 932 cihazı kullanılarak elementel analiz yapılmıştır. Hammaddelerin % karbon (C), % hidrojen (H) ve % azot (N) içeriği belirlenmiştir. % Oksijen (O) miktarı farktan hesaplanmıştır. Hammaddelerin üst ısıl değerleri Dulong formülü ile hesaplanmıştır (Wang et al., 2007).

$$\text{Üst ısıl değer (ÜİD)} = 0,338C + 1,428(H-O/8) + 0,095S \quad (3.9)$$

3.1.1.4. FTIR Analizi

Biyokütle olarak kullanılan hammaddelerinin fonksiyonel grup analizi, IR spektrometresi (FTIR-ATR) ile gerçekleştirilmiştir. Analiz için Perkin Elmer FTIR 100 spektrometresi kullanılmıştır.

Deneyisel Çalışmalar

3.1.1.5. Hammaddelerin Yüzey Analizi

SEM (Scanning Electron Microscope) malzemelerin yüzey yapılarını mikro ya da nano boyutta görüntüleyebilen ve karakterize edilmesine olanak sağlayan hızlı ve kolay bir tekniktir. Hammaddelerin yüzey ve yığın yapıları Philips XL-30S FEG tipi SEM cihazıyla incelenmiştir.

3.1.2. Katalizörlerin Özellikleri ve Analizleri

Biyokütlelerin hidrotermal dönüşümünde katalizör olarak kullanılan kolemanitin ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) parçacık boyutu $75 \mu\text{m}$ olup, 25°C 'deki saf sudaki çözünürlüğü % 0,81; pH'ı ise yaklaşık 9,6'dır. Kolemanit mineralinin içeriğinde ağırlıkça % 40,35 B_2O_3 ; % 27,25 CaO ; % 5,5 SiO_2 ; % 0,20 SO_4 ; % 0,06 Fe_2O_3 ; % 0,40 Al_2O_3 ; % 1,96 MgO ; %1,87 SrO ; % 0,20 Na_2O ve % 22,21 H_2O bileşenleri bulunmaktadır. Sodyum perborat monohidratın ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) parçacık boyutu 0,1-1,0 mm arasında olup, yığın yoğunluğu $0,5 \text{ g.cm}^{-3}$ 'dür. 20°C 'deki saf sudaki çözünürlüğü % 1,5; pH'ı ise yaklaşık 10,2'dir (%1'lik çözeltisi). İçeriğinde ağırlıkça % 34 B_2O_3 ; % 30 Na_2O ve % 15 aktif oksijen içerir. Disodyum oktaborat tetrahidratın ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) içeriğinde % 67 B_2O_3 ; % 14 Na_2O bileşenleri bulunmaktadır. Yığın yoğunluğu $0,38 \text{ g.cm}^{-3}$, 20°C 'de saf sudaki çözünürlüğü % 9,5 olup % 1'lik çözeltisinin pH'ı 8,51'dir. Borik asitin (H_3BO_3) yığın yoğunluğu $0,45 \text{ g.cm}^{-3}$, 20°C 'de saf sudaki çözünürlüğü % 4,72 olup % 1'lik çözeltisinin pH'ı 5,1'dir. Katalizörlerin karakterizasyonu ayrıca BET yüzey alanı ve XRD analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir.

3.1.2.1. Yüzey Alanı Ölçümleri

Katalizörlerden alınan yaklaşık 1 g örnek 250°C 'de vakum altında 2 saat süreyle bekletilmiştir. Daha sonra, Brunauer, Emmet ve Teller (BET) metoduyla 77 K'deki sıvı azot ortamında, azot (N_2) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü yapılmıştır. Micromeritics Gemini V yüzey alanı ölçüm cihazı kullanılmıştır.

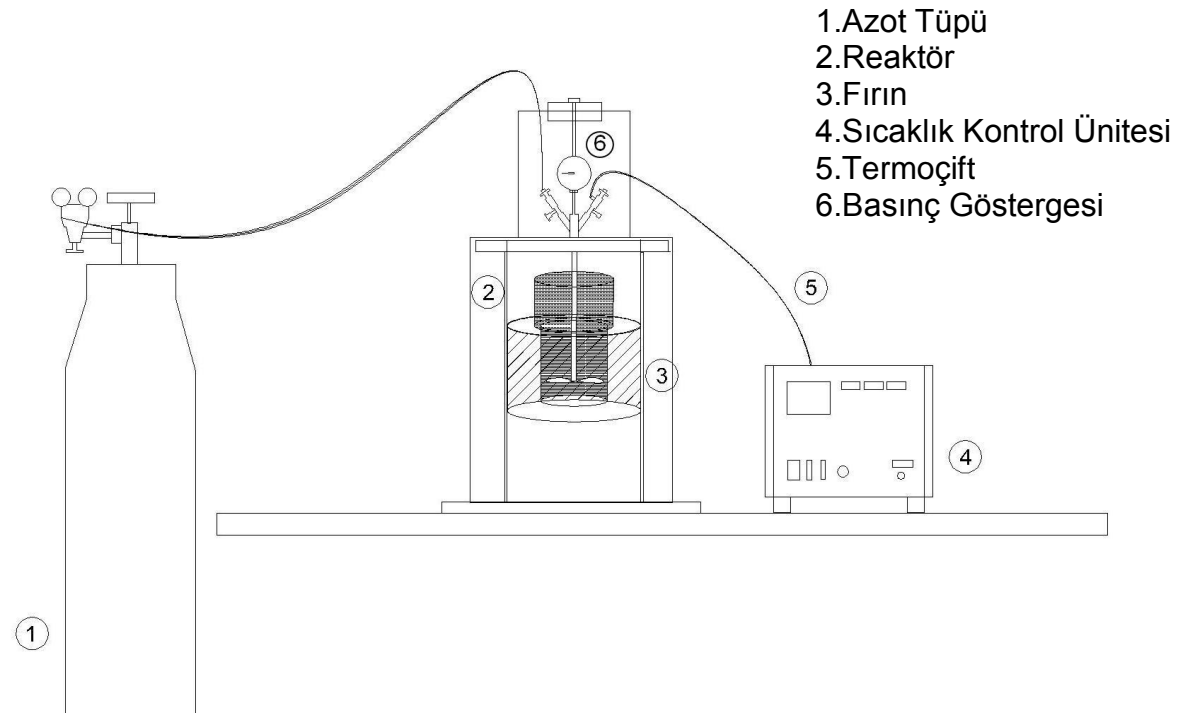
Deneysel Çalışmalar

3.1.2.2. XRD Analizi

X-ışını kırınım yöntemi (XRD), katı ve toz örneklerin yapılarındaki çeşitli kristal formlar veya fazlar hakkında bilgi veren analitik bir tekniktir. Yüksek katalitik aktivite gösteren toz halindeki bor katalizörlerinin XRD analizi Philips X'Pert Pro X-Ray cihazı ile Cu-K α ışınımıyla ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) 2θ 'da $5 - 80^\circ$ aralıkta analiz edilmiştir.

3.2. Biyokütlenin Hidrotermal Dönüşümü

Biyokütlenin hidrotermal işleme yakıtlara ve değerli ürünlere dönüştürülmesinde yüksek basınç yüksek sıcaklık reaktörü kullanılmıştır. Reaktör 500 mL kapasiteye sahip, sökülebilir başlıklıdır. Esnek grafit düz contaya sahip olup maksimum 500°C 'de çalışmaya uygundur. Reaktör paslanmaz çelikten imal edilmiştir ve manyetik tipte bir karıştırıcıya sahiptir. Sıcaklık ölçümü sabit termoçift ile yapılmaktadır ve sistemin maksimum çalışma basıncı 5000 psi (345 bar) olup basınç manometresi 5000 psi'a kadar basınçları ölçebilecek kapasitededir. Ayrıca reaktör soğutma sistemine sahiptir ve reaktöre yüksek basınç regülatörlü azot tüpü bağlanmıştır. Şekil 3.1 ve 3.2'de Parr/USA marka 4575 reaktör gösterilmiştir.



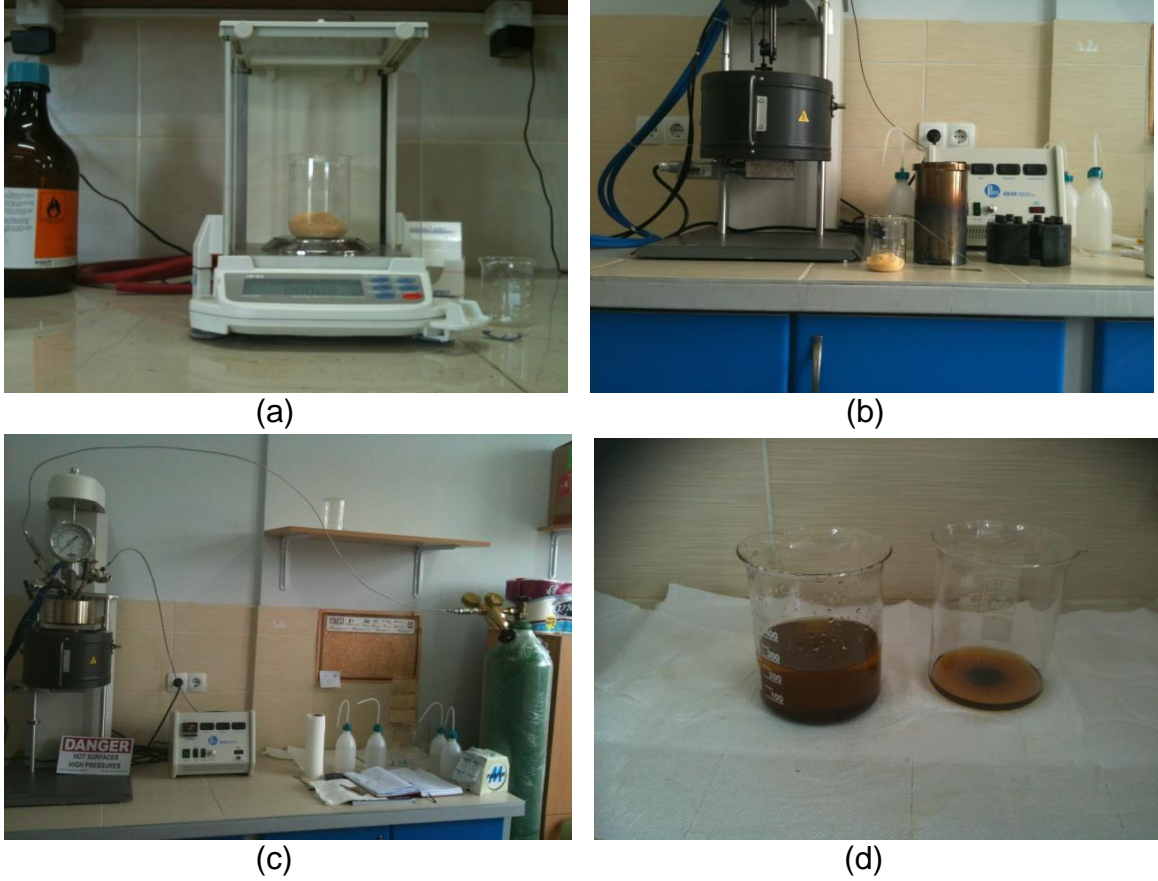
Şekil 3.1. Yüksek basınç yüksek sıcaklık reaktörünün şematik gösterimi.



Şekil 3.2. Yüksek basınç yüksek sıcaklık reaktör sistemin görünümü.

Biyokütlenin hidrotermal dönüşümü deneylerinde reaktör haznesine 10,0 g (kuru bazda) biyokütle alınmış, üzerine 100 mL saf su eklenerek sistem kapatılmıştır. Buna ek olarak, katalitik çalışmalarda biyokütlenin ağırlıkça % 5, 10 ve 20'lik oranlarında katalizör eklenmiştir. Kapatılan sistem azot gazı ile yıkanarak ortamdaki oksijen uzaklaştırılmış ve reaktör 250, 300 ve 350°C sıcaklıklara ısıtılmıştır. Bu sıcaklıklarda reaktör içerisinde oluşan maksimum basınçlar sırasıyla 4.0, 8.5, 16.5 MPa'dır. İstenilen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra ısıtma durdurularak sistem oda sıcaklığına soğutulmuştur. Şekil 3.3'de işlemin bazı basamakları gösterilmiştir.

Deneysel Çalışmalar

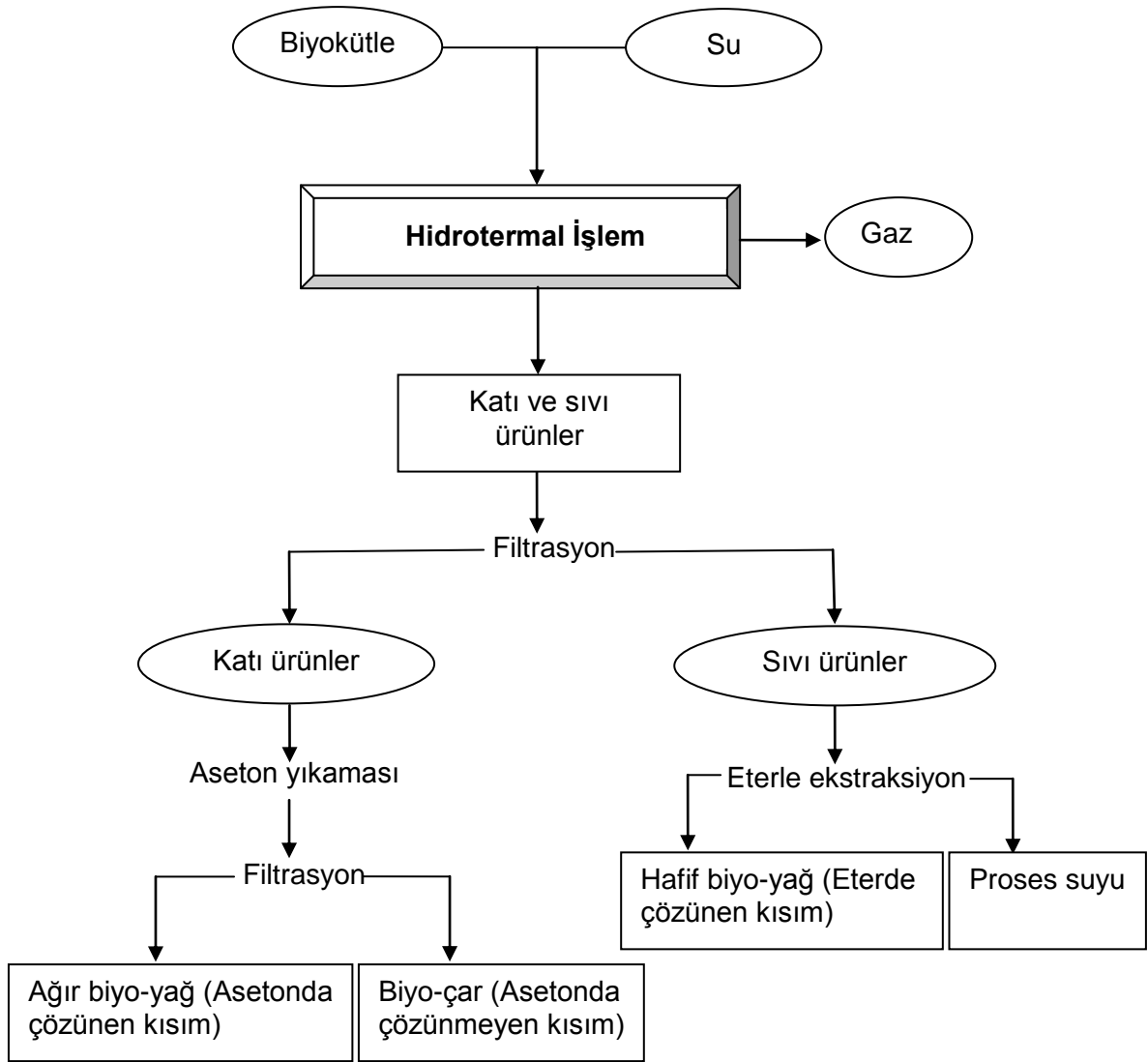


Şekil 3.3. Biyokütlenin hidrotermal dönüşümü: a) Biyokütle tartımı; b) Reaktör haznesi açılmış otoklava biyokütlenin konulması; c) Sistemin çalıştırılması; d) Hidrotermal işlem sonrası elde edilen katı ve sıvı ürünler.

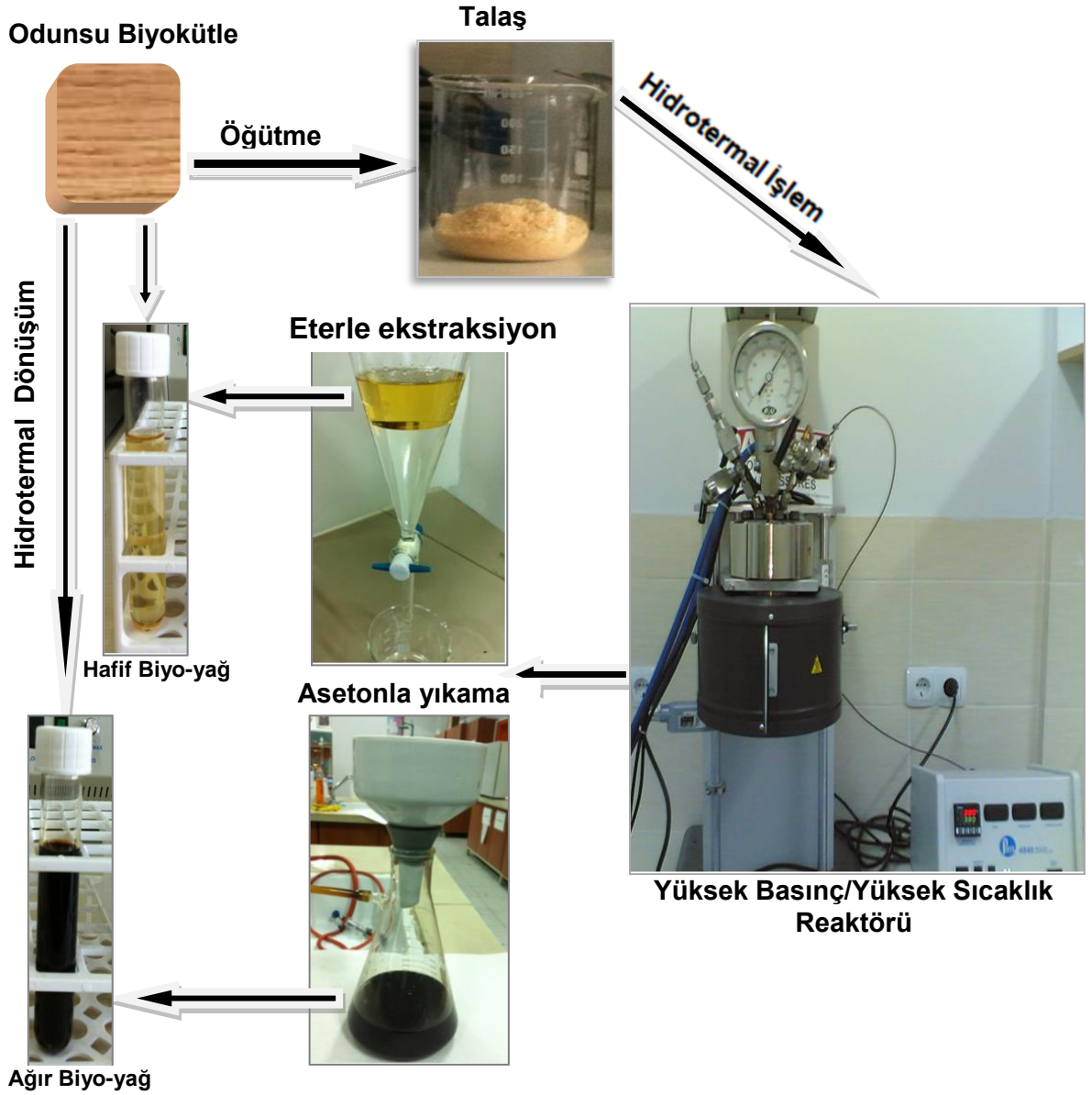
Deney sonunda elde edilen katı ve sıvı ürünlere Şekil 3.4'de gösterilen ayırma ve ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Hidrotermal işlem sonrası reaktör haznesindeki katı ve sıvı ürünler 100 mL damıtılmış su ile yıkanarak alınmıştır. Daha sonra HCl (1,0 M) kullanılarak karışımın pH değeri 1-2 olarak ayarlanmıştır. Vakum altında süzme ile katı ve sıvı ürünler birbirinden ayrılmıştır. Sıvı kısmın eşit miktardaki dietil eter ile ekstrakte edilmesi sonucu elde edilen eter çözeltisi susuz sodyum sülfat ile kurutulup ardından süzülmüştür. Çözücü eter oda sıcaklığında bir döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmıştır. Dietil eterin uzaklaştırılması sonucu elde edilen kısmın miktarı belirlenip hafif biyo-yağ olarak adlandırılmıştır. Filtre kağıdı üzerinde ve otoklavda kalan katı ürün aseton (250 mL) ile yıkanmıştır. Asetonun döner buharlaştırıcı içerisinde düşük basınç altında uzaklaştırılmasından sonra elde edilen kısmın miktarı ölçülüp ağır biyo-yağ olarak adlandırılmıştır. Toplam biyo-yağ, hafif biyo-yağ ve ağır biyo-yağ toplamıdır. Filtre kağıdı üzerinde kalan katı

Deneysel Çalışmalar

madde (asetonda çözünmeyen kısım) biyoçar olarak adlandırılmıştır. Katı madde etüv içerisinde 105°C'de 2 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra, filtre kağıdı ve kalan katı maddeler oda sıcaklığına getirilmiş ve tartılarak miktarı belirlenmiştir (Tekin et al., 2012). Odunsu biyokütleden hafif biyo-yağ ve ağır biyo-yağ elde edilmişinde uygulanan işlemlerden bazıları Şekil 3.5'de gösterilmiştir.



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



Şekil 3.5. Odunsu biyokütleden hafif biyo-yağ ve ağır biyo-yağ eldesi.

3.3. Hidrotermal İşlem Sonucu Elde Edilen Ürünlere Yapılan Analizler

3.3.1. Elementel Analiz

Hidrotermal işlemle elde edilen ürünlere, LECO CHNS 932 cihazı kullanılarak elementel analiz yapılmıştır. Hammadde ve ürünlerin % karbon (C), % hidrojen (H) ve % azot (N) içeriğine bakılmıştır. % Oksijen (O) miktarı farktan hesaplanmıştır.

Deneysel Çalışmalar

Biyokütlenin ve ürünlerin üst ısıl değeri Dulong formülü ile hesaplanmıştır (Eşitlik 3.9).

3.3.2. Hafif ve Ağır Biyoyağların GC-MS Analizi

Eter ekstraktı, gaz kromatografisi kütle spektrometresi cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Ayırma işlemi 30 m x 0.25 mm i.d. fenil metil siloksan kapiler kolona sahip 6890 Gas Chromatograph Agilent kullanan HP5MS ile gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatografi fırını 40°C'de başlatılmak üzere programlanmış ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilmiştir. Ardından 2°C.dk⁻¹ ısıtma hızı ile sıcaklık 170°C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 5 dakika bekletildikten sonra 6°C.dk⁻¹ ısıtma hızıyla 10 dakika bekletilmek üzere sıcaklık 250°C'ye çıkarılmıştır. Son olarak 15°C.dk⁻¹ ısıtma hızı ile sıcaklık 300°C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilmiştir. Aseton ekstraktı için gaz kromatografi fırını 40°C'de başlatılmak üzere programlanmış ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilmiştir. Ardından 3°C.dk⁻¹ ısıtma hızı ile sıcaklık 170°C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 5 dakika bekletildikten sonra 4°C.dk⁻¹ ısıtma hızıyla 10 dakika bekletilmek üzere sıcaklık 270°C'ye çıkarılmıştır. Son olarak 12°C.dk⁻¹ ısıtma hızı ile sıcaklık 300°C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 10 dakika bekletilmiştir. Enjeksiyon sıcaklığı 250°C'dir. Taşıyıcı gaz olarak helyum gazı (1 mL.dk⁻¹) kullanılmıştır. Kolon sonunda elektron çarpışma iyonizasyonu moduyla çalıştırılan Agilent 5973 serisi kütle seçici detektörü kullanılmıştır. Verileri alan sistem NIST kütüphanesine sahip G1035A yazılımıdır.

3.3.3. FTIR Analizi

Biyokütleden 300°C'de katalizörsüz ve kolemanitin katalizör olarak kullanıldığı durumlarda elde edilen ürünlerin fonksiyonel grup analizi, IR spektrometresi (FTIR-ATR) ile gerçekleştirilmiştir. Analiz için Perkin Elmer FTIR 100 spektrometresi kullanılmıştır.

3.3.4. NMR Analizi

Sarıçam ve doğu kayınından kolemanit katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen hafif ve ağır biyo-yağların ¹H-NMR analizi 400 MHz işletim frekanslı Varian AS 400 NMR spektrometresi ile CDCl₃ çözücüsü içerisinde yapılmıştır.

3.3.5. Biyoçarların Yüzey Analizi

Sarıçam ve doğu kayınından katalizörsüz ve kolemanit katalizörü varlığında elde edilen biyoçarların yüzey görüntüleri Philips XL-30S FEG tipi SEM cihazıyla incelenmiştir. Analiz öncesinde, katı numuneler metalik destekli yapışkan karbon bantlar üzerine yerleştirilmiş ve analiz için hazır hale getirilmiştir. SEM örnek yuvasına yerleştirilen numunelerin yüzey fotoğrafları vakum altında farklı büyütmelerde çekilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Hammadde Analizi

Hammadde olarak kullanılan sarıçam ve doğu kayını talaşlarının kısmi ve kimyasal bileşen analizleri Çizelge 4.1'de görülmektedir. Analiz sonuçlarına bakıldığında, sarıçam talaşının ekstraktif, selüloz ve lignin içeriği daha fazlayken, hemiselüloz miktarı doğu kayını talaşındakinden daha az olarak bulunmuştur. Kısmi analiz sonuçlarından ise doğu kayını talaşının daha yüksek oranda nem ve kül içeriğine ve daha az oranda sabit karbon içeriğine sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.1. Hammaddelerinin kısmi ve kimyasal bileşen analizleri.

Kısmi Analiz	Biyokütle Çeşidi	
	Sarıçam	Doğu kayını
Nem (ağ.%, alındığı gibi)	5,3	9,2
Uçucu madde (ağ.%, kuru bazda)	88,51	87,12
Sabit Karbon ^a	6,03	3,23
Kül (ağ.%, kuru bazda)	0,16	0,45
Kimyasal Bileşimi		
Ekstraktif	4,30	0,75
Hemiselüloz	20,54	31,50
Lignin	27,70	22,25
Selüloz	47,30	45,05

^a farktan

Hammaddelerin elementel analiz sonuçları ve hesaplanan üst ısıl değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, sarıçam talaşının karbon ve hidrojen içeriğinin doğu kayını talaşından daha yüksek olduğu görülmektedir. Oksijen içeriği bakımından ise doğu kayını talaşı daha zengindir. Sarıçam talaşının üst ısıl değeri (17,54 MJ.kg⁻¹) doğu kayını talaşının üst ısıl değerinden (14,99 MJ.kg⁻¹) daha yüksek bulunmuştur.

Çizelge 4.2. Hammaddelerinin elementel bileşimleri.

Elementel Bileşimler (kuru bazda, ağ.%)	Biyokütle Çeşidi	
	Sarıçam	Doğu Kayını
C	48,33	44,68
H	6,49	6,08
N	-	-
S	-	-
O ^a	45,18	49,24
ÜİD ^b (MJ/kg)	17,54	14,99

^a farktan, ^b Üst ısıl değer

Hammaddelere ait FTIR spektrumları ve SEM görüntüleri bölüm 4.3.3.1 ve 4.3.4.1'de kolemanit katalizörü ile varlığında gerçekleştirilen analizlerle birlikte verilmiştir.

4.2. Katalizör Analizi

Biyokütle'nin hidrotermal dönüşümünde katalizör olarak kullanılan kolemanit, sodyum perborat monohidrat, disodyum oktaborat tetrahidrat ve borik asitin karakterizasyonu BET yüzey alanı ve XRD analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. Yüzey Alanı Ölçümleri

Katalizörlerin spesifik yüzey alanları BET (Brunauer, Emmett, and Teller) yöntemi ile belirlenmiştir. Çizelge 4.3.'de katalizörlerin karakteristik BET yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri ve ortalama gözenek çapları verilmiştir. En yüksek yüzey alanı $25,53 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ile sodyum perborat monohidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) bileşiğine ait iken en düşük yüzey alanı $1,25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ile borik asite (H_3BO_3) aittir. $9,26 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ile sodyum perborat monohidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en yüksek toplam gözenek hacmine sahip iken $0,09 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ile disodyum oktaborat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en düşük gözenek hacmine sahiptir.

Çizelge 4.3. Katalizörlerin yüzey alanı ölçüm sonuçları.

Katalizör	BET yüzey alanı ^a ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Toplam gözenek hacmi ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Ortalama gözenek çapı (Å)
$\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4,32	0,01030	95,26
$\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25,53	0,09263	145,11
$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,44	0,00093	25,65
H_3BO_3	1,25	0,00159	50,59

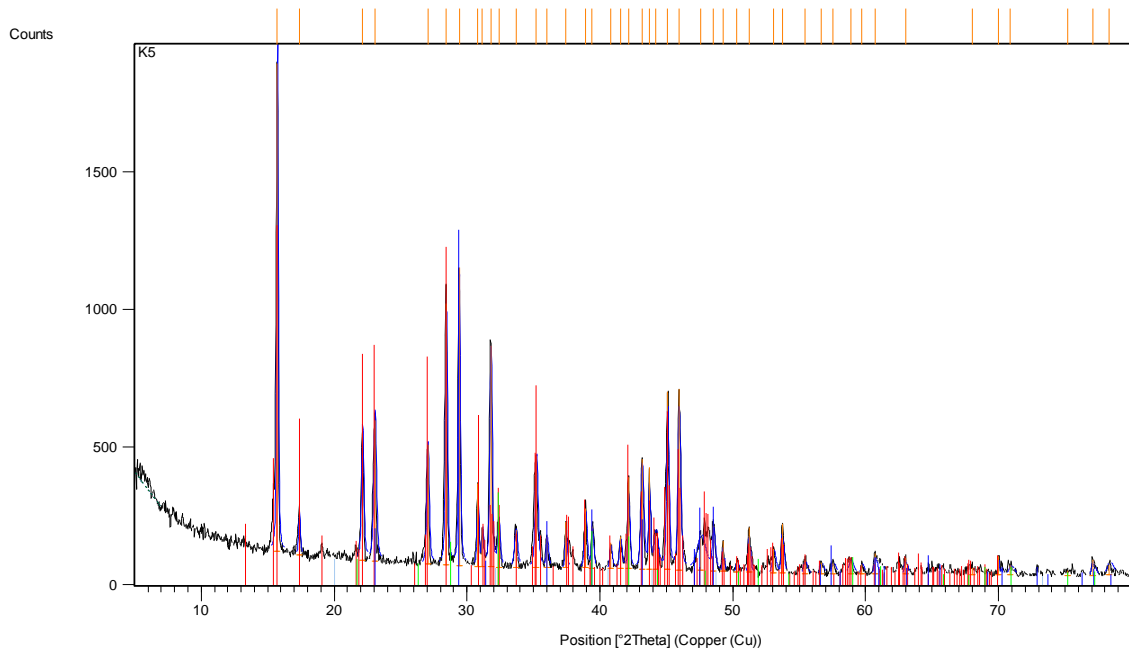
4.2.2. XRD Analizi

Kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sodyum perborat monohidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), disodyum oktaborat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve borik asit (H_3BO_3) katalizörlerinin yapılarındaki çeşitli kristal formlar hakkında bilgi veren X ışını difraksiyon analizi spektrumları Şekil 4.1 - Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Çizelge 4.4'de ise XRD patern analizi sonuçları yer almaktadır. XRD patern analizi ile XRD

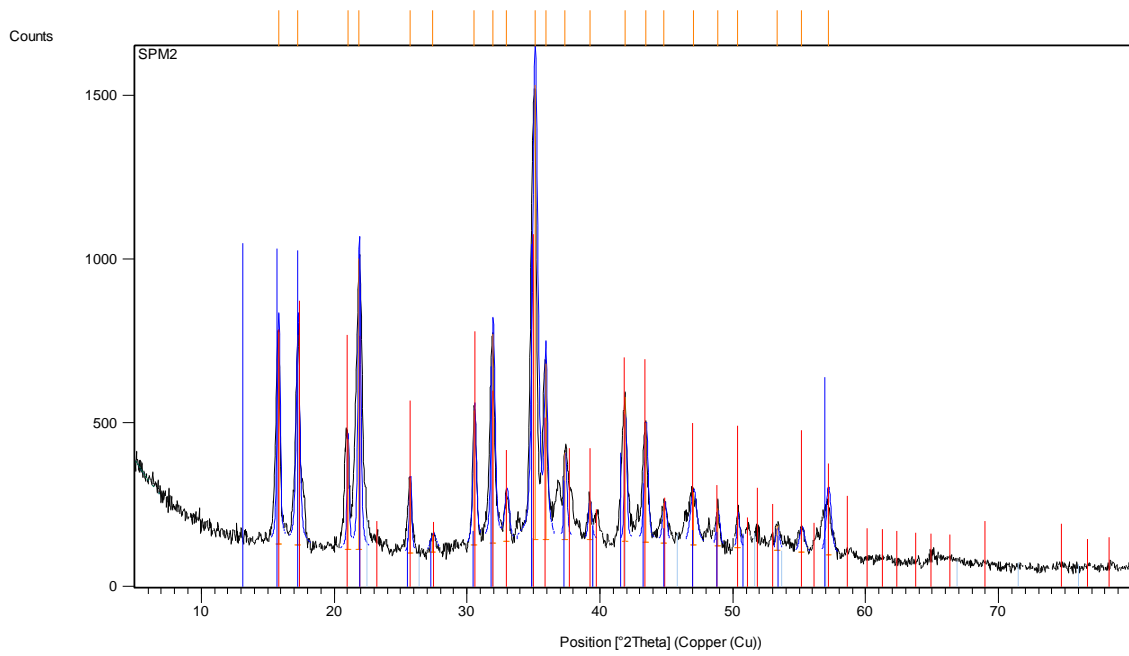
piklerindeki renklerin karşılıkları gösterilmiştir. Kolemanit için patern tayinindeki başlıca pikler 2θ 'da $15,7^\circ$, $17,4^\circ$, $22,2^\circ$, $23,0^\circ$, $27,0^\circ$, $28,4^\circ$, $30,8^\circ$ ve $35,2^\circ$ 'dir. Sodyum perborat monohidrat için 2θ 'da gözlenen başlıca pikler $13,1^\circ$, $15,8^\circ$, $17,4^\circ$, $21,0^\circ$, $22,0^\circ$, $25,7^\circ$, $30,6^\circ$, $31,9^\circ$, $35,0^\circ$, $35,9^\circ$, $41,8^\circ$, $43,4^\circ$ ve $56,9^\circ$ 'dir. Disodyum oktaborat tetrahidrat için 2θ 'da gözlenen başlıca pikler $19,3^\circ$, $23,8^\circ$, $27,0^\circ$, $28,8^\circ$, $28,0^\circ$ ve $29,4^\circ$ 'dir. Borik asite ait 2θ 'da gözlenen başlıca pikler $14,6^\circ$, $14,9^\circ$, $28,0^\circ$, $28,3^\circ$, $29,5^\circ$, $33,9^\circ$ ve $57,9^\circ$ 'dir.

Çizelge 4.4. Katalizörlere ait XRD patern tayini.

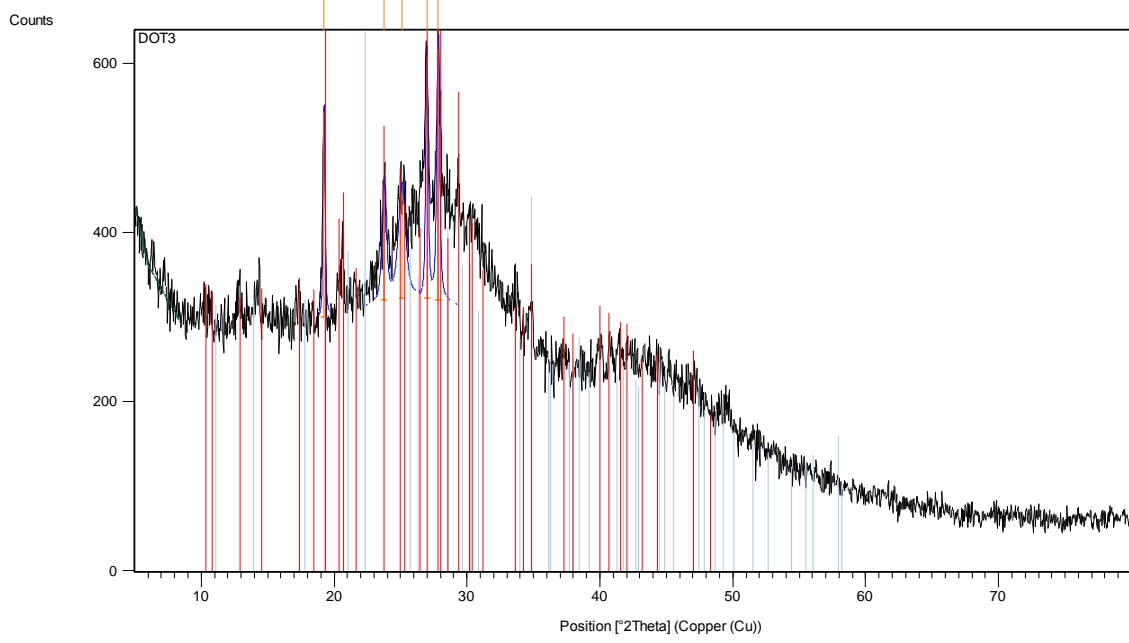
	Renk	Referans Kodu	Bileşiğin Adı	Kimyasal Formül
CaB₃O₄(OH)₃.H₂O	*	01-072-1264	Colemanite	CaB ₃ O ₄ (OH) ₃ .H ₂ O
	*	01-086-0174	Calcite, syn	Ca(CO ₃)
	*	01-071-0262	calcium silicide	CaSi ₂
NaBO₃.H₂O	*	00-016-0240	Sodium Borate Hydrogen Peroxide	NaBO ₂ .H ₂ O ₂
	*	00-024-1108	Sodium Borate Hydroxide	Na ₂ (B ₂ O ₄ (OH) ₄)
Na₂B₈O₁₃.4H₂O	*	00-046-0696	Sodium Borate Hydroxide Hydrate	NaB ₅ O ₆ (OH) ₄ .3H ₂ O
H₃BO₃	*	00-025-0097	Sassolite, syn	H ₆ B ₂ O ₆
	*	00-030-0199	boric acid	B(OH) ₃
	*	00-035-0590	calcium magnesium orthosilicate	CaMgSiO ₄
	*	01-072-2298	Danburite	CaB ₂ Si ₂ O ₈



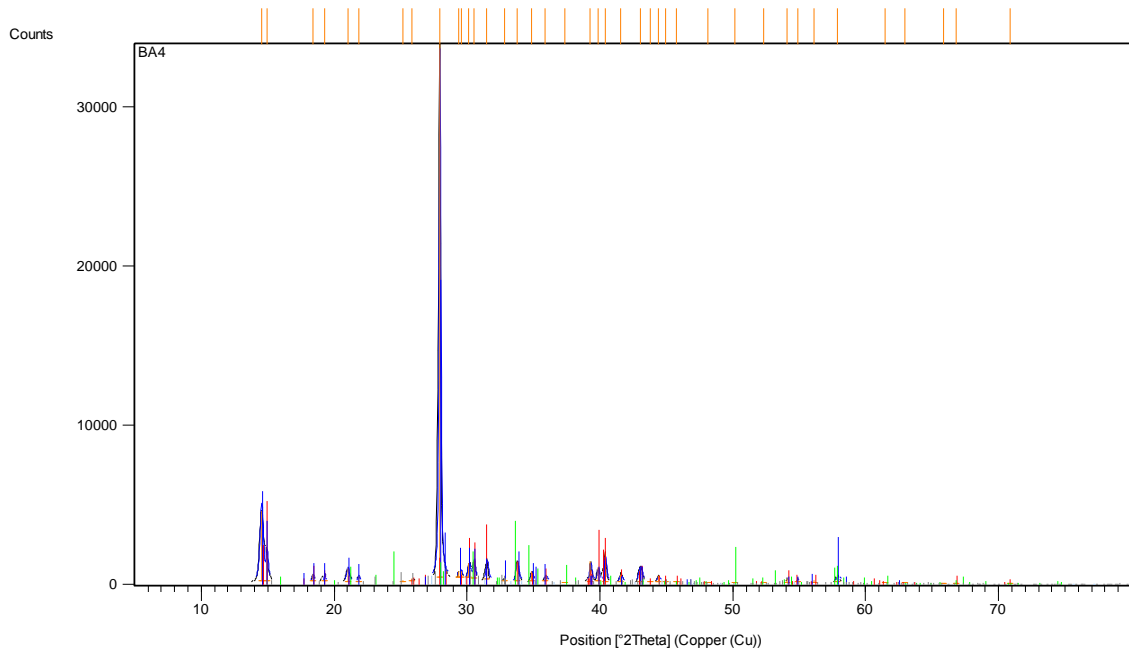
Şekil 4.1. Kolemanitin ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) XRD analizi.



Şekil 4.2. Sodyum perborat monohidratın ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) XRD analizi.



Şekil 4.3. Disodyum oktaborat tetrahidratın ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) XRD analizi.



Şekil 4.4. Borik asitin (H_3BO_3) XRD analizi.

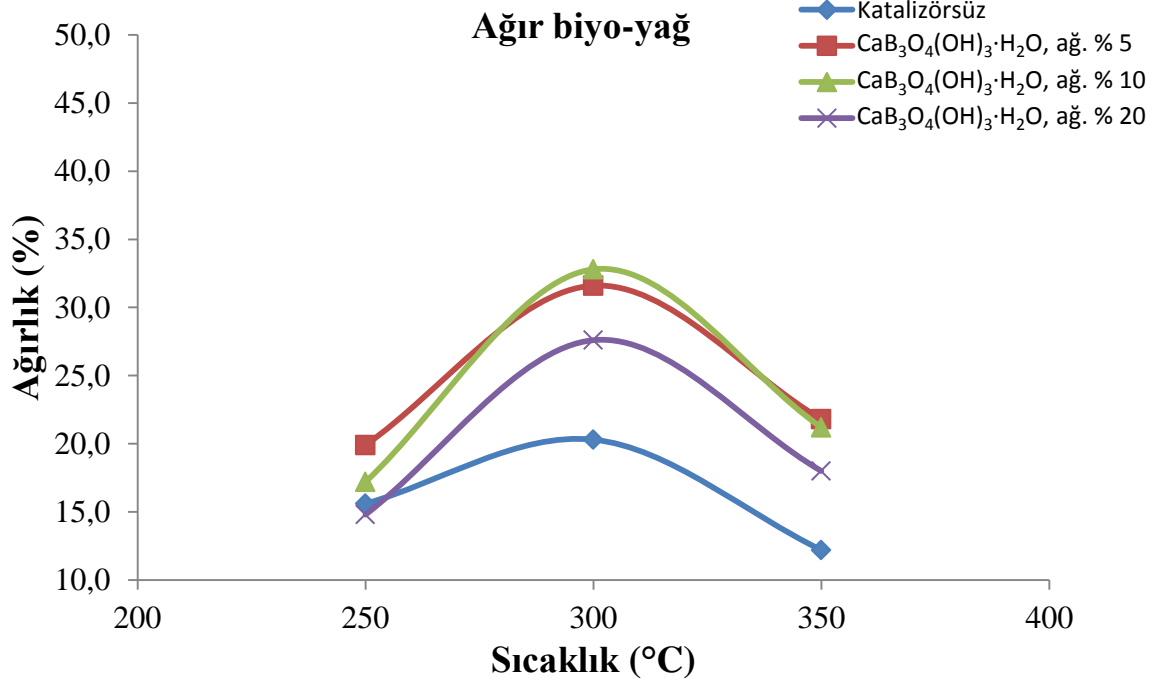
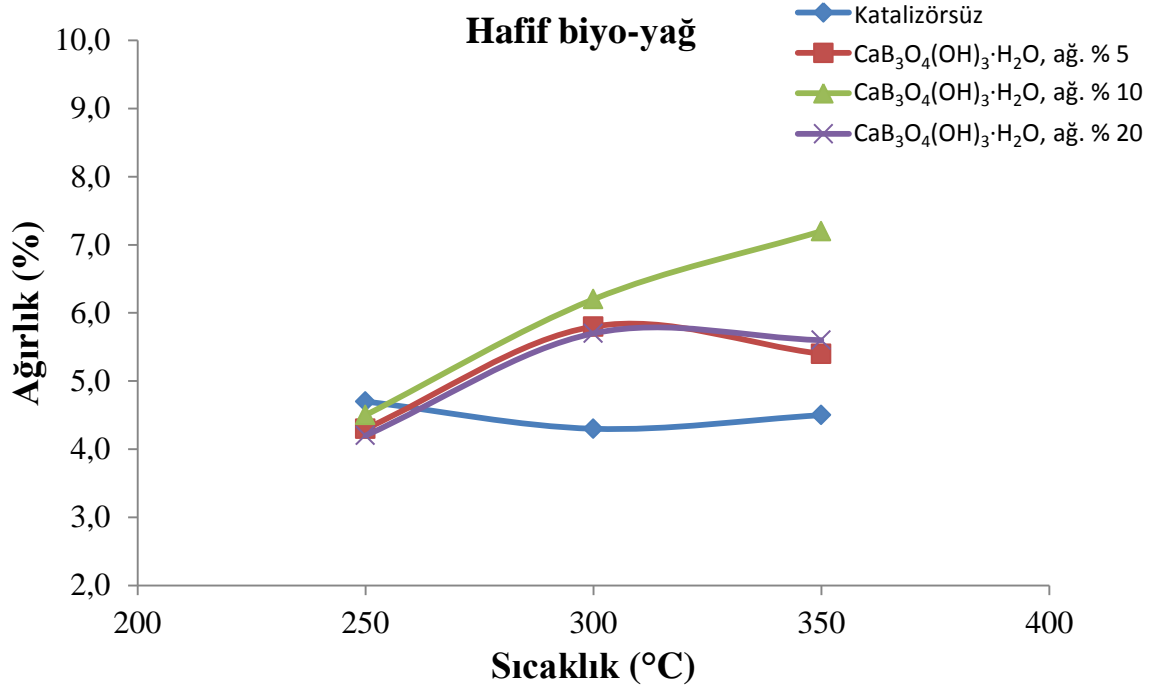
4.3. Biyokütlenin Hidrotermal Dönüşümü

Sıcaklık, basınç, katalizör kullanımı ve suyun fizikokimyasal özellikleri biyokütlenin bozunmasında önemli etmenlerdir. Biyokütle yapısındaki her bir bileşenin bozunma sıcaklığı farklıdır. Hemiselüloz için bozunma sıcaklığı 220°C iken lignin için 200-500°C ve selüloz için yaklaşık 280°C'dir (Shen et al., 2009). Katalizör kullanımının başlıca amacı biyoyakıt ve değerli kimyasalların eldesinde önemli bir yeri olan biyo-y yağların verimlerinin artırılmasıdır. Yüksek sıcaklıklar gazlaştırmaya yol açarken düşük sıcaklık ve uzun bekleme süreleri karbonlaştırmaya yol açmaktadır. Bor katalizörlerinin etkisinin ortaya koyulabilmesi açısından biyo-y yağ verimi esas alınmış olup biyokütlenin hidrotermal dönüşümü 250, 300 ve 350°C'de gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıklarda sistem içerisinde oluşan maksimum basınç sırasıyla 4,0, 8,5, 16,5 MPa'dır. Suyun yoğunluğu ise 250°C'de 4 MPa'da 799 kg.m⁻³ iken 300°C'de 8,5 MPa'da 45,37 kg.m⁻³ ve 350°C'de 16,5 MPa'da 112,78 kg.m⁻³'tür. Deneyler öncelikle sarıçam ve doğu kayını talaşlarının biyokütle kaynağı olarak kullanıldığı katalizörsüz ortamda gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, kolemanit, sodyum perborat monohidrat, disodyum oktaborat tetrahidrat ve borik asit katalizör olarak kullanılarak elde edilen ürünlerin miktarları ve içerikleri katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerle karşılaştırılmıştır.

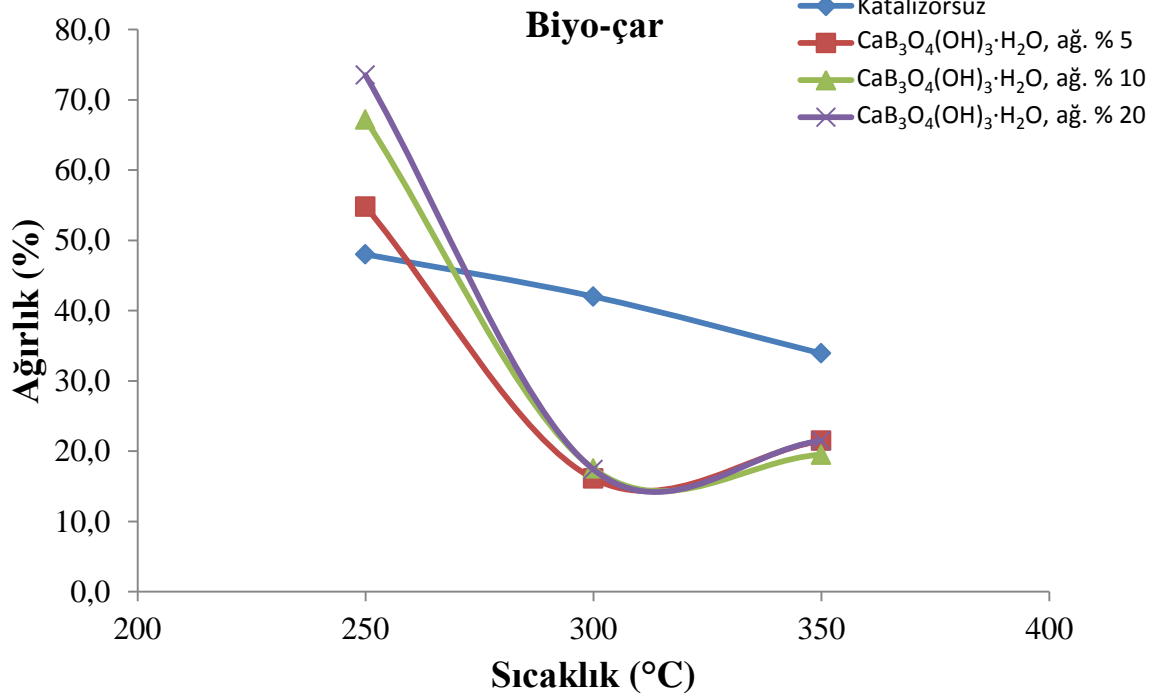
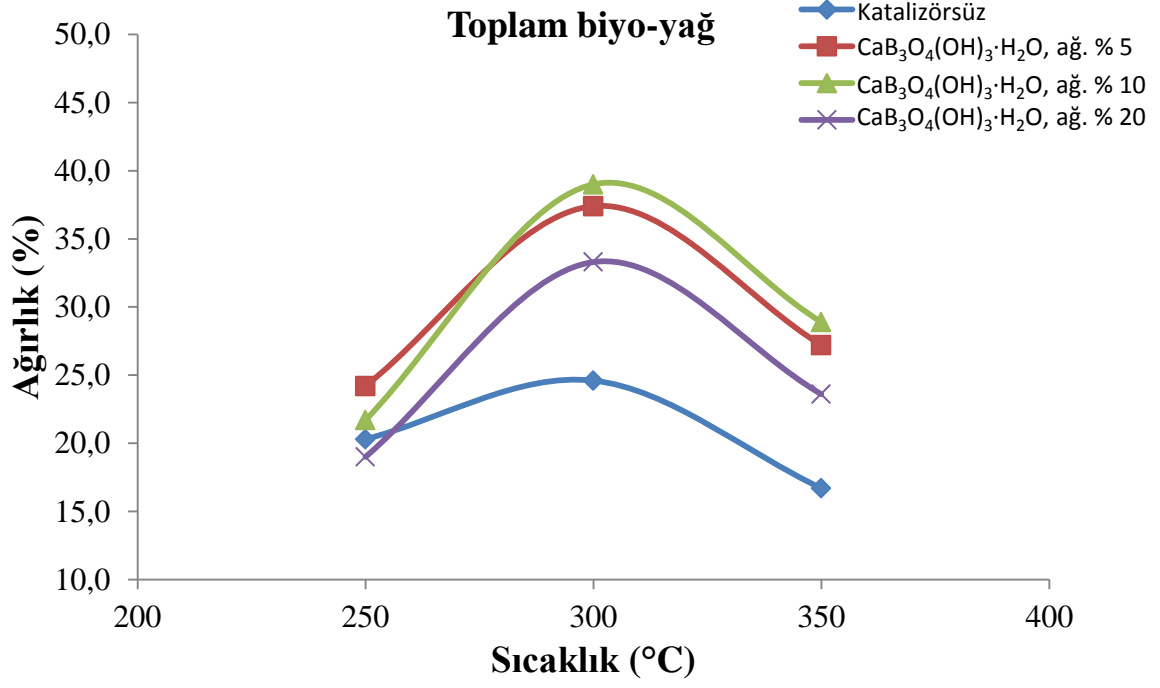
4.3.3. Sarıçam Talaşının Hidrotermal Dönüşümü

4.3.3.1. Kolemanitin Etkisi

Doğal bir bor minerali olan kolemanitin sarıçam talaşının hidrotermal dönüşümündeki katalitik etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Şekil 4.5'de sarıçam talaşından 250, 300, 350°C sıcaklıklarda, katalizörsüz ve ağ. % 5, 10 ve 20 oranlarında kolemanit katalizörü varlığında elde edilen ürünlerin dağılımı gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde hem sıcaklığın hem de kolemanit katalizörünün ürün dağılımını önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi katalizörsüz deneylerde en yüksek toplam biyo-y yağ verimi 300°C'de elde edilmiştir. Hem katalizörsüz hem de katalizörlü deneylerde toplam biyo-y yağ miktarları sıcaklığın 250°C'den 300°C'ye çıkmasıyla artarken, sıcaklık 350°C'ye yükseltildiğinde azalmıştır.



Şekil 4.5. Sarıçam talaşından katalizörsüz ve ağı. % 5, 10, ve 20 oranlarında kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında elde edilen ürünlerin dağılımı.

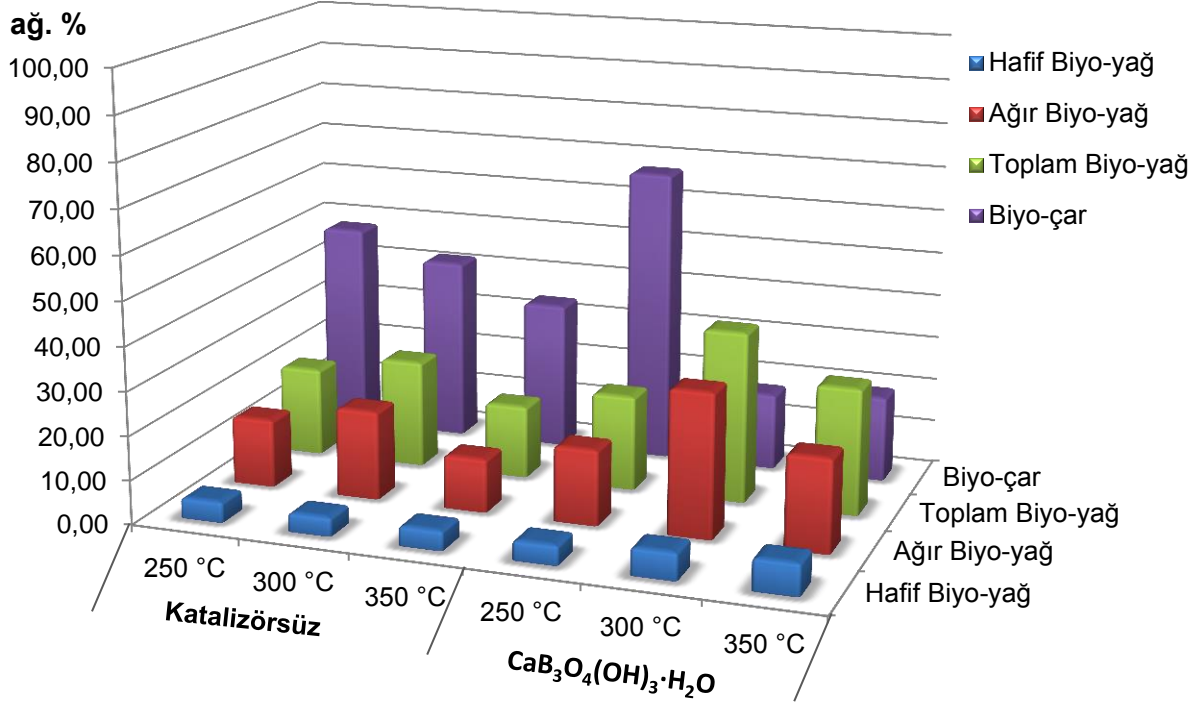


Şekil 4.5. (Devam ediyor)

Şekil 4.5 incelendiğinde kolemanit katalizörünün 300 ve 350°C sıcaklıklarda toplam biyo-yağ miktarlarını önemli ölçüde artırdığı görülmektedir. Katalizör miktarının ağırlık % 5'den % 10'a çıkmasıyla toplam biyo-yağ miktarında artış gözlenirken, % 10'dan % 20'ye çıkmasıyla toplam biyo-yağ miktarı azalmıştır. En yüksek toplam biyo-yağ miktarı % 39,0 olarak ağırlık % 10 kolemanit varlığında 300°C'de gerçekleştirilen deneyde elde edilmiştir. 250°C'de katalizör kullanımında elde edilen biyo-çar miktarları katalizörsüz deneyden daha yüksek iken 300 ve 350°C'de katalizör kullanımı biyo-çar miktarlarında önemli ölçüde azalma meydana getirmiştir. Sodyum hidroksit ve sodyum karbonatla yapılan diğer çalışmalarda da yüksek sıcaklıklarda katalizör varlığında biyo-çar ürün veriminin azaldığı rapor edilmiştir (Mazaheri et al., 2010; Szabo et al., 1998). Katalizör kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde sıcaklığın 250°C'den 300°C'ye artışı ile biyo-çar miktarı azalırken, sıcaklığın 300°C'den 350°C'ye artışı ile biyo-çar miktarı artmıştır. İlk sıcaklık artışıdaki değişimin ısıl muamele sonucu biyokütle bileşenlerinin parçalanarak bozunması ve gazlaşmasından kaynaklandığı, ikinci değişimin ise parçalanmış biyokütle bileşenlerinin yüksek sıcaklıklarda biyo-çar oluşturmak üzere tekrar birleşmesinden kaynaklandığı düşünülebilir.

Sarıçam talaşından ağırlık % 10 kolemanit katalizörü kullanılmasıyla elde edilen tüm ürünlerin katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerle karşılaştırılması Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Kolemanit toplam biyo-yağ miktarını tüm sıcaklıklarda arttırmıştır. Kolemanitin temel bileşenleri (B_2O_3 ve CaO) lignin içerisindeki ester ve eter bağları ile selüloz içerisindeki glikozidik bağ gibi farklı lignoselülozik bağların hidrotermal ortamda termal kararlılığını azalttığı düşünülebilir. Literatürde selülozun asidik, nötr ve bazik hidrotermal koşullarda doğrudan sıvılaştırılmasının gerçekleştirildiği çalışmada en yüksek biyo-yağ veriminin 300°C'de elde edildiği rapor edilmiştir (Yin and Tan, 2012). Sarıçam talaşının potasyum ter-bütoksit (t-BuOK) katalizörü varlığında biyo-yağ üretimi konusunda yapılan bir diğer çalışmada da en yüksek biyo-yağ verimi 300°C'de elde edilmiştir (Tekin and Karagöz, 2012). Biyokütlenin 300°C'de katalizörsüz olarak sıvılaştırılmasıyla elde edilen hafif biyo-yağ, ağır biyo-yağ, toplam biyo-yağ ve biyo-çar miktarları sırasıyla % 4,3; 20,3; 24,6 ve 42,0 iken ağırlık % 10 kolemanit kullanılmasıyla sırasıyla % 6,2; 32,8; 39,0 ve 17,5 olmuştur. Sıcaklık 250°C'den 300°C'ye çıktığında toplam biyo-yağ miktarı

artarken biyo-çar miktarı azalmıştır. Sıcaklığın 300°C'den 350°C'ye çıkmasında ise toplam biyo-yağ miktarı azalırken biyo-çar miktarı hafifçe artmıştır.



Şekil 4.6. Sarıçam talaşından ağ. % 10 kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) katalizörü kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerle karşılaştırması.

Çizelge 4.5'de sarıçam talaşından 300°C'de katalizörsüz ve kolemanit katalizörü varlığında elde edilen ürünlerin elementel bileşimleri ve üst ısıl değerleri verilmiştir. Elde edilen tüm ürünlerin yüzde karbon içeriği hammaddenin karbon içeriğinden daha fazladır. Ayrıca ürünlerin oksijen içeriği hammaddeden oldukça düşüktür. Hammadde için O/C oranı 0,70 iken katalizörsüz ve kolemanit katalizörü varlığında elde edilen ürünlerin O/C oranları 0,27-0,42 aralığında değişmektedir. Bu durum hidrotermal işlemin önemli derecede oksijen uzaklaştırmaya yol açtığını göstermektedir. Kolemanit kullanımı ürünlerin oksijen içeriklerini azaltırken üst ısıl değerlerini artırmıştır. Gerek hafif biyo-yağda gerekse ağır biyo-yağda H/C oranı katalizörsüz olarak elde edilenlerden daha yüksektir. Bu da kolemanit varlığında elde edilen biyo-yağların daha düşük aromatik içeriğe sahip olduğunu gösterir. Biyo-çarda ise H/C oranı katalizörsüz olarak elde edilenden daha düşük olup,

aromatiklik daha fazladır. Hammaddenin üst ısıl değeri 17,54 MJ/kg iken en yüksek üst ısıl değer kolemanit katalizörü varlığında elde edilen ağır biyo-yağda 28,37 MJ/kg olarak bulunmuştur. Kolemanitin katalizör olarak kullanıldığı durumda elde edilen biyo-çarın üst ısıl değeri hammaddeye göre yaklaşık % 60 oranında artış gösterirken katalizörsüz olarak elde edilen biyo-çara göre yaklaşık % 20 oranında artış göstermiştir.

Çizelge 4.5. Sarıçam talaşının 300°C’de kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ürünlerin elementel analizi.

Ürün Tipi	Katalizör	% C	% H	% O ^a	H/C	O/C	ÜİD (MJ/kg)
Hammadde	-	48,33	6,49	45,18	1,61	0,70	17,54
Hafif Biyo-yağ	-	60,05	6,08	33,87	1,21	0,42	22,93
Hafif Biyo-yağ	$\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	61,06	6,75	32,19	1,33	0,40	24,53
Ağır Biyo-yağ	-	66,59	6,57	26,84	1,18	0,30	27,10
Ağır Biyo-yağ	$\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	67,78	6,98	25,24	1,24	0,28	28,37
Biyo-çar	-	60,24	5,94	33,82	1,18	0,42	22,81
Biyo-çar	$\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	69,60	5,76	24,64	0,99	0,27	27,35

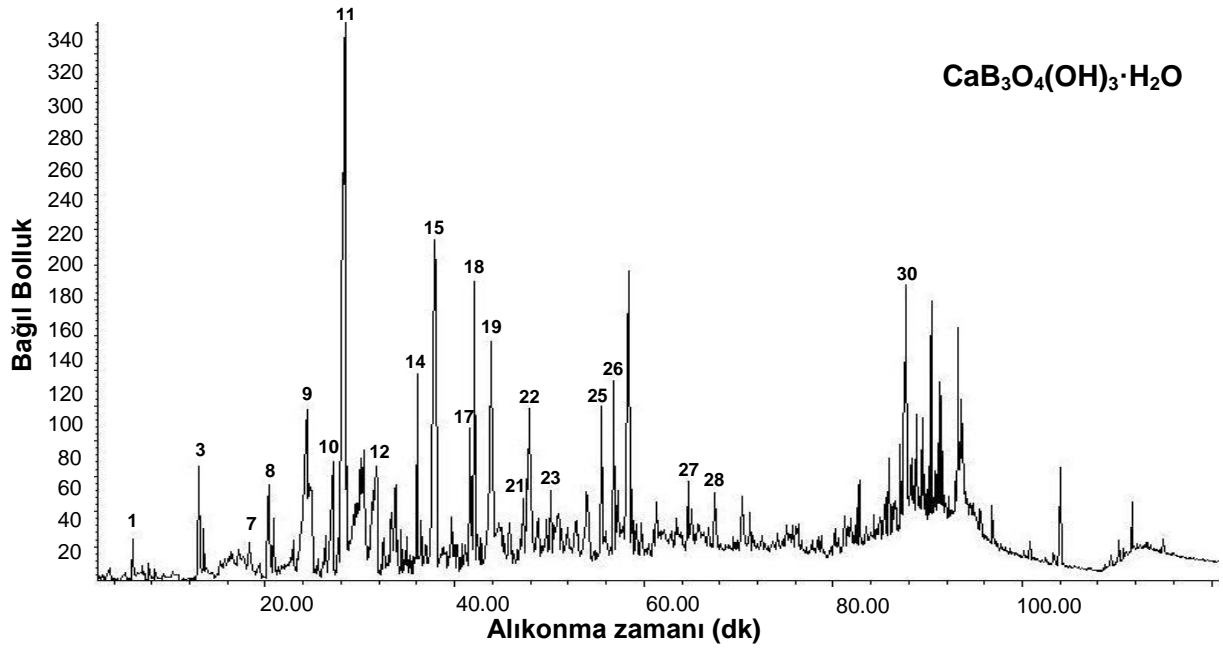
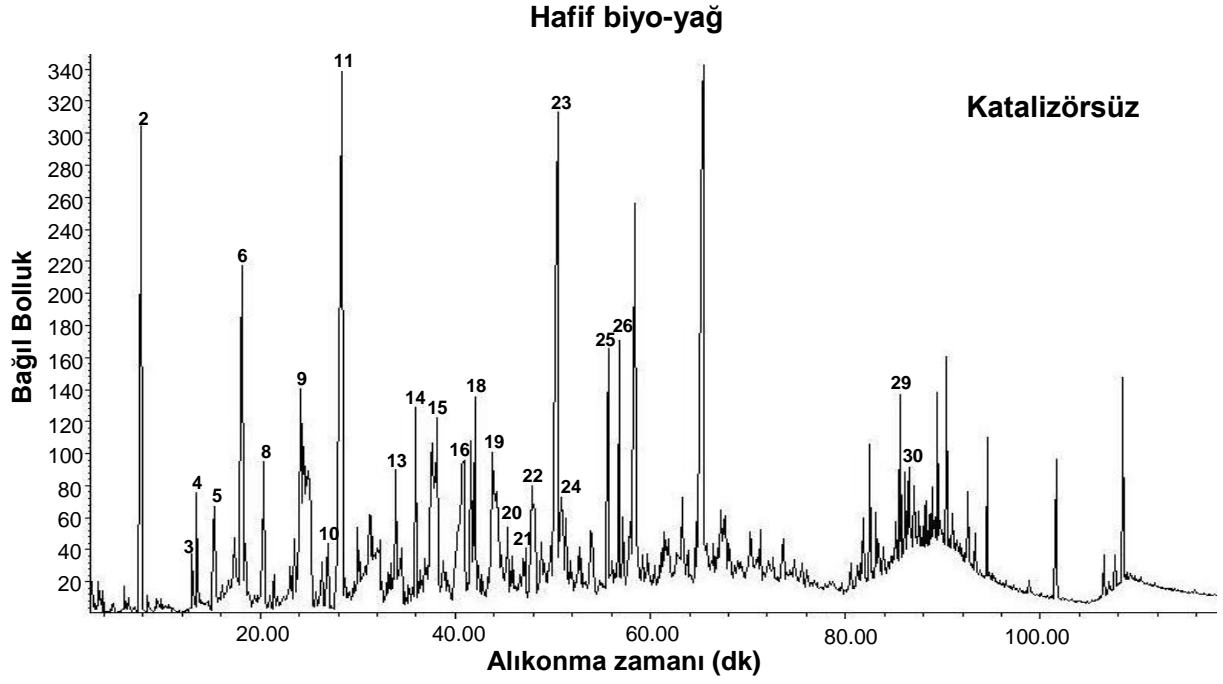
^a farktan

Sarıçam talaşından 300°C’de katalizörsüz ve ağ. % 10 $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ katalizörü kullanılarak elde edilen hafif biyo-yağ ve ağır biyo-yağ içeriğindeki bileşiklerin aydınlatılması için GC-MS analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7 ve 4.8’de biyo-yağlara ait toplam iyon kromatogramları gösterilmiştir. Kromatogramlar incelendiğinde biyo-yağların çok çeşitli bileşiklerden oluşan bir karışım olduğu görülmektedir. Biyokütlenin hidrotermal dönüşümü sonucu elde edilen oksijen içeriği yüksek hidrokarbonlar, enerji içeriği yüksek olduğundan doğrudan yakıt olarak ya da değerli kimyasalların eldesinde kullanılabilir (Amen-Chen et al., 2001). Kromatogramlarda en az % 80 eşleşme sağlayan temel pikler numaralandırılıp bu piklere karşılık gelen bileşikler belirtilmiştir. Ancak bağıl alanı küçük piklerin karşılıkları gösterilememiştir. Şekil 4.7’deki hafif biyo-yağlara ait kromatogramlarda furfural ve 5-metilfurfural katalizörsüz deneylerde gözlenirken kolemanit varlığında gözlenmemiştir. Daha önceki çalışmalar selüloz ve hemiselülozun temel olarak furfural ve 5-metilfurfurala parçalandığını göstermiştir (Jin et al., 2007; Toor, 2011; Tekin and Karagöz, 2012). Furfural ve türevlerinin bazik hidrotermal koşullarda termal olarak kararsız oldukları ve bu ürünlerin

selülozik yapının bozunması sonucu oluşan asit katalizli dehidrasyon ürünleri oldukları bilinmektedir (Tekin and Karagöz, 2013). Toplam alan yüzdesi olarak bileşiklerin pik alanlarını ve bağıl bolluklarını kıyaslarsak katalizörsüz ve kolemanit varlığında elde edilen hafif biyo-yağlarda fenolik bileşiklerin temel bileşikler olduğunu söyleyebiliriz. Fenolik bileşiklerden 2-metoksifenol, 1,2-benzendiol ve 4-metil-1,2-benzendiol öne çıkan bileşiklerdir. Fenolik bileşikler çoğunlukla biyokütle yapısında bulunan lignininin α - ve β -alkil aril eter bağlarının kopması sonucu ve selülozun bozunmasından oluşmaktadır (Roman et al., 2012). Fenolik bileşikler birçok endüstriyel ortamda kullanım alanı bulmaktadır. Özellikle plastiklerin, boyaların, ilaç ve antioksidan maddelerin üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılır (Jáuregui and Galceran, 2001). Wahyudiono ve arkadaşları ligninin hidrotermal ortamdaki bozunmasını incelemişler ve metanolde çözünen fraksiyonun benzer bileşikler içerdiğini rapor etmişlerdir (Wahyudiono et al., 2008). Odun kimyası bu bileşiklerin ligninin bozunmasında baskın olarak oluştuğunu göstermektedir (Jegers and Klein, 1985; Klein and Virk, 2008; Liu and Zhang, 2008). Şekil 4.8'deki kromatogramda ağır biyo-yağların fenol, aldehit, keton, asit ve benzen türevlerinin karışımından oluştuğu görülmektedir. Kolemanit varlığında gerçekleştirilen deneyde 4-metil-3-penten-2-on, 2-metoksifenol ve (Z,Z)-9,12-oktadekadienoik asit öne çıkan bileşiklerdir. 4-Metil-3-penten-2-on bileşiğinin ağır biyo-yağdaki bağıl oranı katalizörsüz olandan daha fazladır.

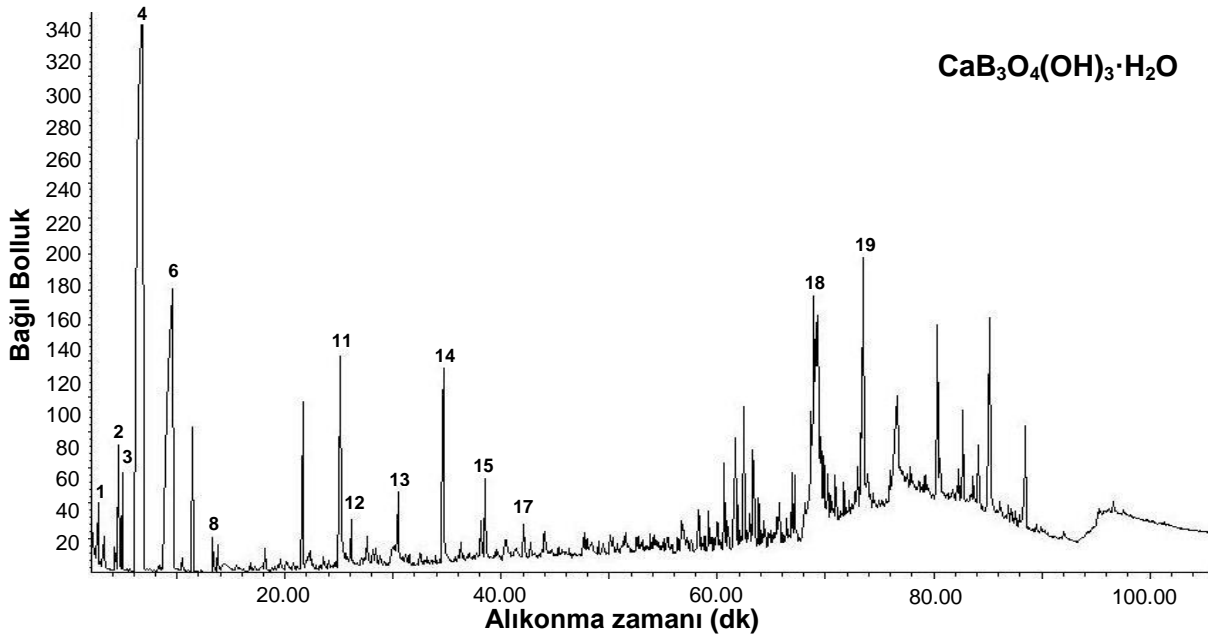
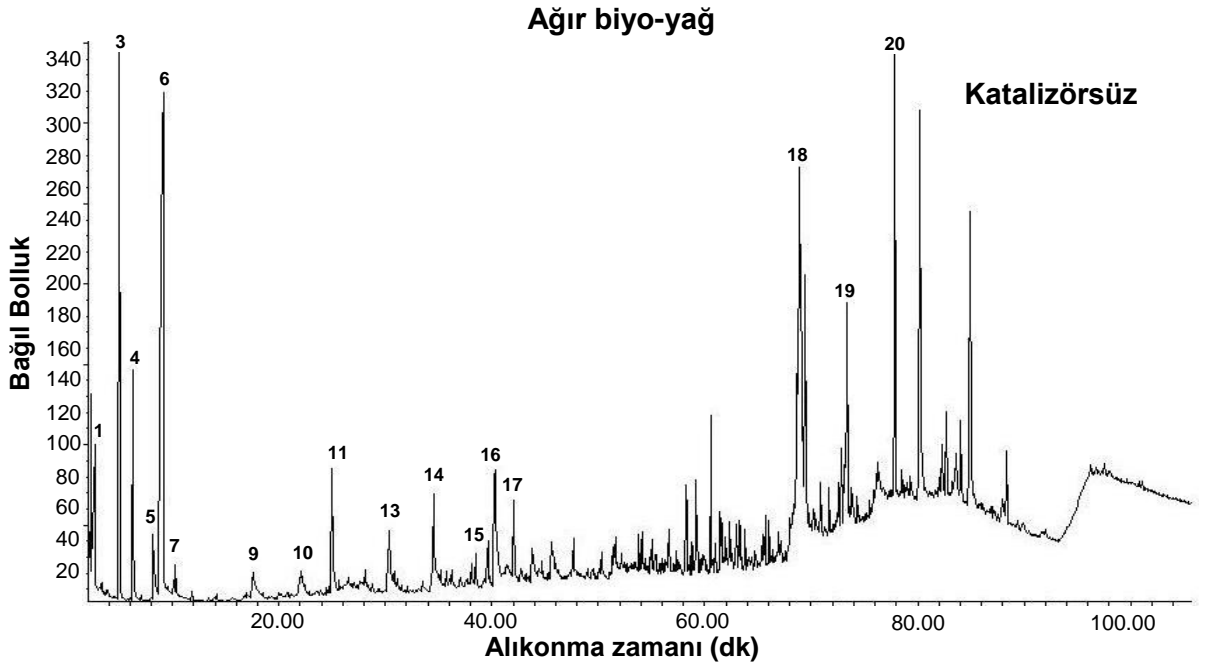
Alifatik ketonlar gibi oksijenli bileşikler çözücü piyasasının büyük bir kesimini oluşturmaktadır. $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'in katalizör olarak kullanılması sonucu ağır biyo-yağlarda temel ürün olarak yüksek miktarda elde edilen 4-metil-3-penten-2-on (mesitil oksit) bileşiği endüstride çözücü olarak kullanılmaktadır. Ayrıca hidrojenasyon tepkimesi ile metil izobütil keton üretiminde kullanılır. Metil izobütil keton endüstride en çok kullanılan ilk on organik çözücü arasında yer almaktadır (Xiong et al., 2012).

Çizelge 4.6'da hafif biyo-yağların, Çizelge 4.7'de ise ağır biyo-yağların GC-MS analizi sonucu gözlenen bileşikler tablo halinde verilmiştir. Tablolarda da kromatogramlarda olduğu gibi en az % 80 eşleşme sağlanan bileşikler gösterilmiştir. Pik alanı (toplam alan yüzdesi) aydınlatılan bileşiklerin bağıl miktarlarını vermektedir.



Şekil 4.7. Katalizörsüz ve kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında 300°C 'de elde edilen hafif biyo-yağların GC-MS spektrumları.

1)4-Metil-3-penten-2-on, 2)Furfural, 3)2-Metil-2-siklopenten-1-on, 4)1-(2-Furanil)etanon, 5)2,5-Hekzandion, 6)5-Metilfurfural, 7)3-Metil-2-siklopenten-1-on, 8)Fenol, 9)2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on, 10)3,4-dimetil-2-hidroksisiklopent-2-en-1-on, 11)2-metoksifenol, 12)3-etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on, 13)Borneol, 14)2-Metoksi-4-metilfenol, 15)1,2-Benzendiol, 16)5-(Hidroksimetil)furfural, 17)3-Metil-1,2-benzendiol, 18)4-Etil-2-metoksifenol, 19)4-Metil-1,2-benzendiol, 20)3-Hidroksibenzaldehit, 21)Öjenol, 22)2-Metil-1,4-benzendiol, 23)Vanilin, 24)1-(3-Hidroksifenil)etanon, 25)1-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)etanon, 26)Bütillenmiş hidroksitoluen, 27)4-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)-2-bütanon, 28)3,5-Bis(1-metiletil)fenol, 29)(E,E)-9,12-Oktadekadienoik asit, metil ester, 30)(E)-9-Oktadekenoik asit



Şekil 4.8. Katalizörsüz ve kolemanit (CaB₃O₄(OH)₃·H₂O) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen ağır biyo-yağların GC-MS spektrumları.

1)Asetik asit, 2)4-Metil-4-penten-2-on, 3)Toluen, 4)4-Metil-3-penten-2-on, 5)Furfural, 6)4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon, 7)p-Ksilen, 8)2-Metil-2-siklopenten-1-on, 9)5-Metilfurfural, 10)2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on, 11)2-Metoksifenol, 12)2,6-Dimetil-2,5-heptadien-4-on, 13)2-Metoksi-4-metilfenol, 14)4-Etil-2-metoksifenol, 15)2-Metoksi-4-propilfenol, 16)Vanilin, 17)2-Metoksi-4-(1-propenil)fenol, 18)(Z,Z)-9,12-Oktadekadienoik asit, 19)Metil dehidroabietat, 20)Bis(2-etilheksil)ftalat

Çizelge 4.6. Sarıçam talaşının 300°C'de kolemanit varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen hafif biyo-yağın GC-MS analizi.

R.T. (dk)	Eşleşme (%)	Bileşik Adı	Pik Alanı (%)	
			Termal	CaB ₃ O ₄ (OH) ₃ ·H ₂ O
3,71	87	2-Propenoik asit	0,02	
3,91	83	1,1-Dietoksietan	0,03	
6,01	90	4-Metil-3-penten-2-on	0,06	0,14
7,70	91	2-Siklopenten-1-on		0,10
7,80	91	Furfural	2,97	
8,04	86	2-Metilsiklopentanon		0,74
9,86	95	p-Ksilen	0,04	
13,02	90	2-Metil-2-siklopenten-1-on	0,29	
13,46	91	1-(2-Furanil)etanon	0,56	0,23
15,28	83	2,5-Hekzandion	0,99	
18,16	94	5-Metilfurfural	2,91	
18,38	89	3-Metil-2-siklopenten-1-on	0,48	0,34
19,80	90	2-Pentenoik asit	0,05	0,14
20,42	94	Fenol	1,21	1,02
21,39	83	2,5-Dihidro-3,5-dimetil-2-furanon	0,22	
24,51	95	2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on	3,86	2,14
25,60	87	3-Metil-2-siklohekzen-1-on		0,10
26,36	94	2-Metilfenol	0,34	0,49
26,96	87	3,4-Dimetil-2-hidroksisiklopent-2-en-1-on	0,41	1,44
27,76	90	3-Etil-2-siklopenten-1-on	0,09	0,32
28,36	93	2-Metoksifenol	7,08	10,51
30,03	95	1,3,3-Trimetil-bisiklo[2.2.1]heptan-2-ol	0,99	
30,81	81	4-Oksopentanoik asit	1,93	
31,44	92	3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on		1,52
33,71	94	2,3-Dihidroksibenzaldehit	0,21	
33,92	91	Borneol	0,70	
35,23	93	3-Etilfenol		0,30
35,97	95	2-Metoksi-4-metilfenol	0,88	1,15
36,34	93	3,4-Dimetilfenol	0,18	0,37
37,58	91	1,2-Benzendiol	4,50	6,60
39,87	96	3-Metil-2(3H)-benzofuranon		0,25
40,30	91	5-(Hidroksimetil)furfural	3,57	
40,32	87	5-Propyl-3-methyl-2-hydroxycyclopent-2-en-1-one		0,14
41,61	80	3-Metil-1,2-benzendiol		1,25
42,02	91	4-Etil-2-metoksifenol	1,13	1,84
44,33	90	4-Metil-1,2-benzendiol	1,64	4,41
45,41	96	3-Hidroksibenzaldehit	0,60	
47,19	98	Öjenol	0,18	0,44
47,81	93	2-Metil-1,4-benzendiol	1,88	2,10
48,26	87	2-Metil-1,3-benzendiol		0,79
49,52	91	Vanilin	7,08	0,58

Çizelge 4.6. (Devam ediyor)

R.T. (dk)	Eşleşme (%)	Bileşik Adı	Pik Alanı (%)	
			Termal	CaB ₃ O ₄ (OH) ₃ .H ₂ O
50,63	81	4,4,6,6-Tetrametil-bisiklo[3.1.0]heks-2-en		0,21
50,87	94	1-(3-Hidroksifenil)etanon	1,25	
50,89	89	2,3-Dimetilhidrokinon		0,55
51,06	94	4,5-Dimetil-1,3-benzendiol		0,40
51,92	90	2,6-Dimetil-1,4-benzendiol		0,66
52,72	80	4-Etil-1,3-benzendiol	0,42	0,88
52,98	96	2-Metoksi-4-(1-propenil)fenol	0,15	0,29
55,69	97	1-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)etanon	1,52	1,28
56,81	96	Bütillenmiş hidroksitoluen	0,98	0,83
57,23	81	1-(2,5-Dihidroksifenil)etanon	0,39	
63,47	86	β-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)propiyonik asit	0,15	
64,68	96	4-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)-2-bütanon	0,31	0,53
64,86	96	3-Metoksi-2-naftalenol		0,15
67,54	80	3,5-Bis(1-metiletil)fenol		0,82
69,31	96	3,3-Dimetil-2,3-2H-benzofuran-5-ol-2-on	0,16	
75,58	90	2-(Trisiklo[3.3.1.1 ^{3,7}]dek-2-iliden)propanoik asit	0,25	
75,95	87	4-Hidroksi-5-metoksifenilasetilformik asit		0,33
81,49	81	2-Metil-6-ter-oktilfenol	0,08	
85,56	99	(E,E)-9,12-Oktadekadienoik asit, metil ester	0,62	
86,16	83	Platambin	0,26	
86,42	97	(Z,Z)-9,12-Oktadekadienoik asit	0,18	1,49
86,54	98	(E)-9-Oktadekenoik asit	1,71	1,29
90,37	91	Hekzandioik asit, bis(2-etilheksil)ester	0,25	
90,99	99	Dehidroabietik asit	0,11	2,38
92,57	87	1,2-Benzendikarboksilik asit, diizooktil ester	0,23	
108,47	90	(-)-Nortrachelogenin	0,48	0,13
		Toplam	56,58	51,67

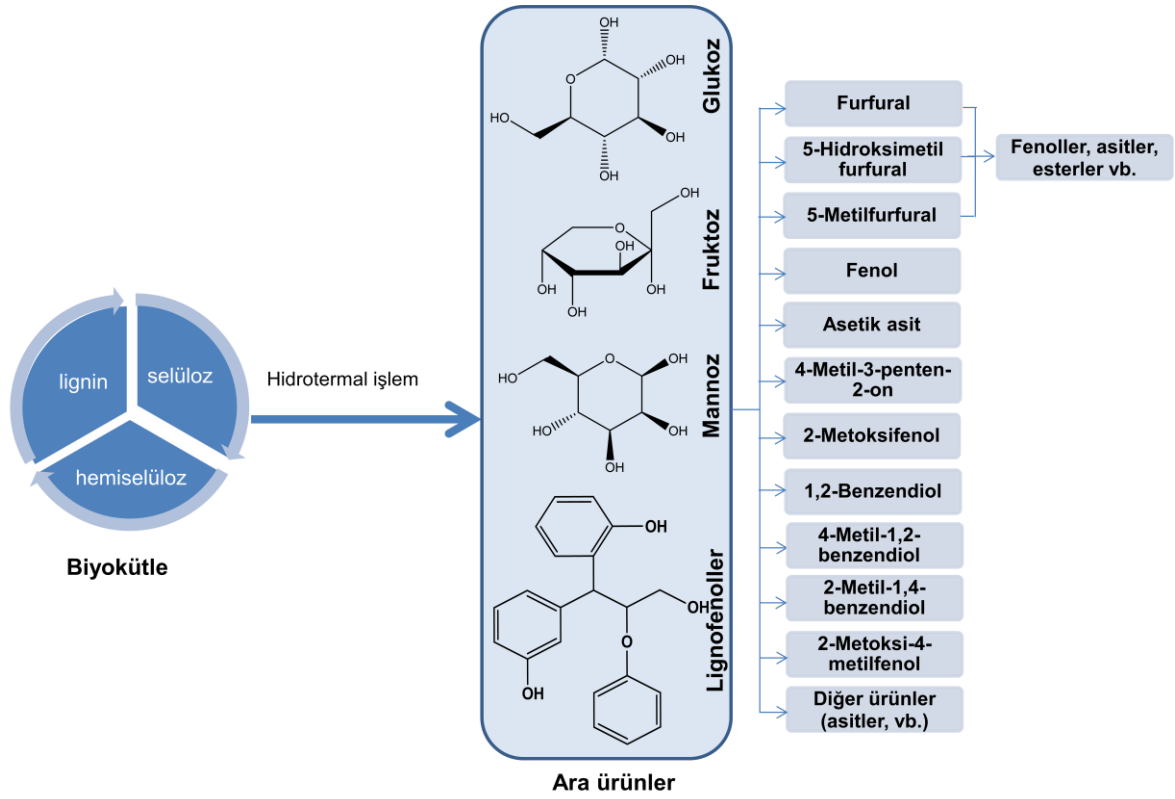
Çizelge 4.7. Sarıçam talaşının 300°C'de kolemanit varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ağır biyo-yağın GC-MS analizi.

R.T. (dk)	Eşleşme (%)	Bileşik Adı	Pik Alanı (%)	
			Termal	CaB ₃ O ₄ (OH) ₃ ·H ₂ O
2,68	90	Asetik asit	1,31	0,61
4,57	90	4-Metil-4-penten-2-on		0,87
5,00	95	Toluen	2,87	0,43
6,26	91	4-Metil-3-penten-2-on	1,50	24,44
8,18	97	Furfural	1,10	
8,25	94	2-Siklopenten-1-on		0,04
9,29	80	4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon	12,85	12,02
10,14	95	p-Ksilen	0,18	
13,35	94	2-Metil-2-siklopenten-1-on		0,26
13,73	86	4-Metoksi-4-metil-2-pentanon		0,21
17,00	93	Benzaldehit	0,09	0,03
17,24	91	1,3,5-Trimetilbenzen		0,01
17,55	97	5-Metilfurfural	0,77	
17,93	86	3-Metil-2-siklopenten-1-on		0,08
19,61	94	2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on		0,15
20,78	86	1-Metil-4-(1-metiletil)benzen	0,03	0,06
20,86	93	Fenol		0,20
20,97	93	D-Limonen		0,03
22,00	91	3-Metil-1,2-siklopentandion	0,17	0,10
22,10	86	2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on	0,32	0,04
23,93	95	2-Metilfenol	0,07	0,11
24,48	91	1-Metil-4-(1-metiletiliden)sikloheksen	0,06	0,02
24,67	93	Metil(1-metilethenil)benzen	0,07	
24,99	97	2-Metoksifenol	1,86	2,87
25,65	96	2-Metilbenzofuran	0,16	0,11
26,11	91	2,6-Dimetil-2,5-heptadien-4-on		0,28
27,04	90	3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on		0,16
30,07	91	Borneol		0,38
30,47	94	2-Metoksi-4-metilfenol	1,35	0,64
33,50	87	6-Metil-3-(1-metiletil)-2-sikloheksen-1-on	0,07	
33,95	92	1-(2-Bütenil)-2,3-dimetilbenzen		0,06
34,54	90	4-Etil-2-metoksifenol	1,76	
35,22	92	Tridekan	0,14	
35,78	95	2,3-Dihidro-2-metil-1H-inden-1-on		0,04
36,05	81	4-Hidroksi-3-metilasetofenon		0,05
38,10	95	Öjenol	0,22	
38,50	90	2-Metoksi-4-propilfenol	0,34	0,51
39,64	98	Tetradekan	0,33	
39,75	99	[1S-(1.alpha.,3a.beta.,4.alpha.,8a.beta.)] dekahidro-4,8,8-trimetil-9-metilen-1,4- metanoazulin	0,09	
40,29	96	Vanilin	3,19	0,36
42,09	96	2-Metoksi-4-(1-propenil)fenol	0,98	0,36

Çizelge 4.7. (Devam ediyor)

R.T. (dk)	Eşleşme (%)	Bileşik Adı	Pik Alanı (%)	
			Termal	CaB ₃ O ₄ (OH) ₃ .H ₂ O
43,83	91	1,2,4a,5,6,8a-Hekzahidro-4,7-dimetil-1-(1-metiletil)naftalen	0,33	
43,92	90	1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)etanon	0,55	0,50
44,74	87	Kopaen	0,16	
50,32	96	3-Metoksi-2-naftalenol	0,20	0,19
51,38	93	Heptadekan	0,24	0,19
53,07	86	(1-Propilnonil)benzen		0,05
55,05	96	Oktadekan	0,53	0,07
56,82	93	4-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)-3-büten-2-on		0,35
58,82	95	7-Acetil-6-etil-1,1,4,4-tetrametiltetralin		0,24
59,61	91	4-Metilen-1-metil-2-(2-metil-1-propen-1-il)-1-vinilsikloheptan		0,09
59,74	94	Nonadekan	0,12	
62,94	98	n-Hekzadekanoik asit	0,60	
63,27	81	2-Bütil-5-hekzil-ından		0,68
63,77	90	Tetradekan	0,31	
66,84	90	Bis(1-metiletil)-1,1'-bifenil		0,18
66,93	97	8,11-Oktadekadienoik asit, metil ester	0,47	0,47
67,16	99	7-Oktadekenoik asit, metil ester		0,37
68,65	97	(Z,Z)-9,12-Oktadekadienoik asit	9,05	5,98
69,04	99	(E)-9-Oktadekenoik asit	4,94	2,33
69,88	84	2-Metil-Z,Z-3,13-oktadekadienol		0,47
70,16	91	2,4,5,7-Tetrametilfenantren	0,45	0,43
74,34	93	Metil abietat	0,48	0,20
76,21	99	Metil dehidroabietat	1,92	4,94
77,85	91	Bis(2-etilhekzil) ftalat	3,16	
83,48	90	Dehidroabietik asit	0,61	0,09
88,39	86	Stigmastan-3,5-dien	0,61	0,82
		Toplam	56,61	64,17

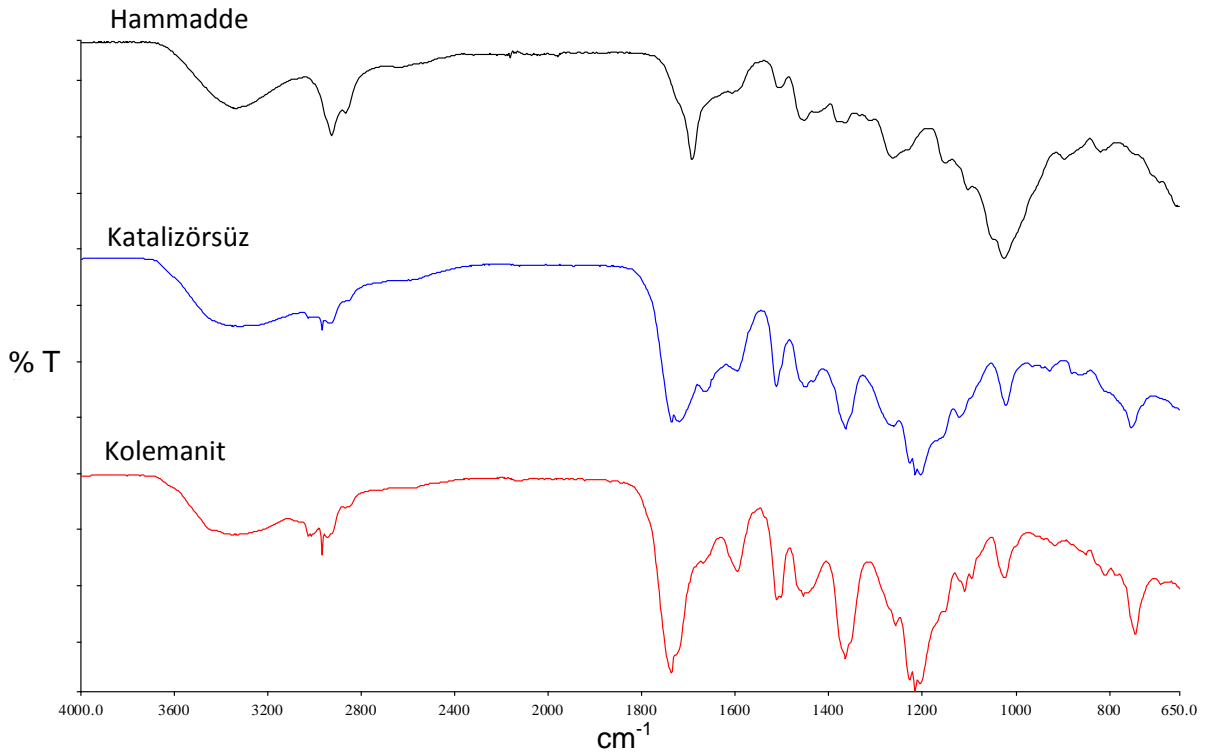
Şekil 4.9’de lignoselülozik biyokütle kaynağı olan sarıçam talaşlarının hidrotermal ortamdaki olası bozunma mekanizması gösterilmiştir. Ürün olarak furfural ve türevleri, fenolik yapılar benzen türevleri, asit ve esterler oluşmaktadır. Katalizörsüz deneylerden elde edilen 5-hidroksimetilfurfural bileşiği kolemanit katalizörü varlığında fenollere asitlere ve esterlere dönüştüğü düşünülmektedir.



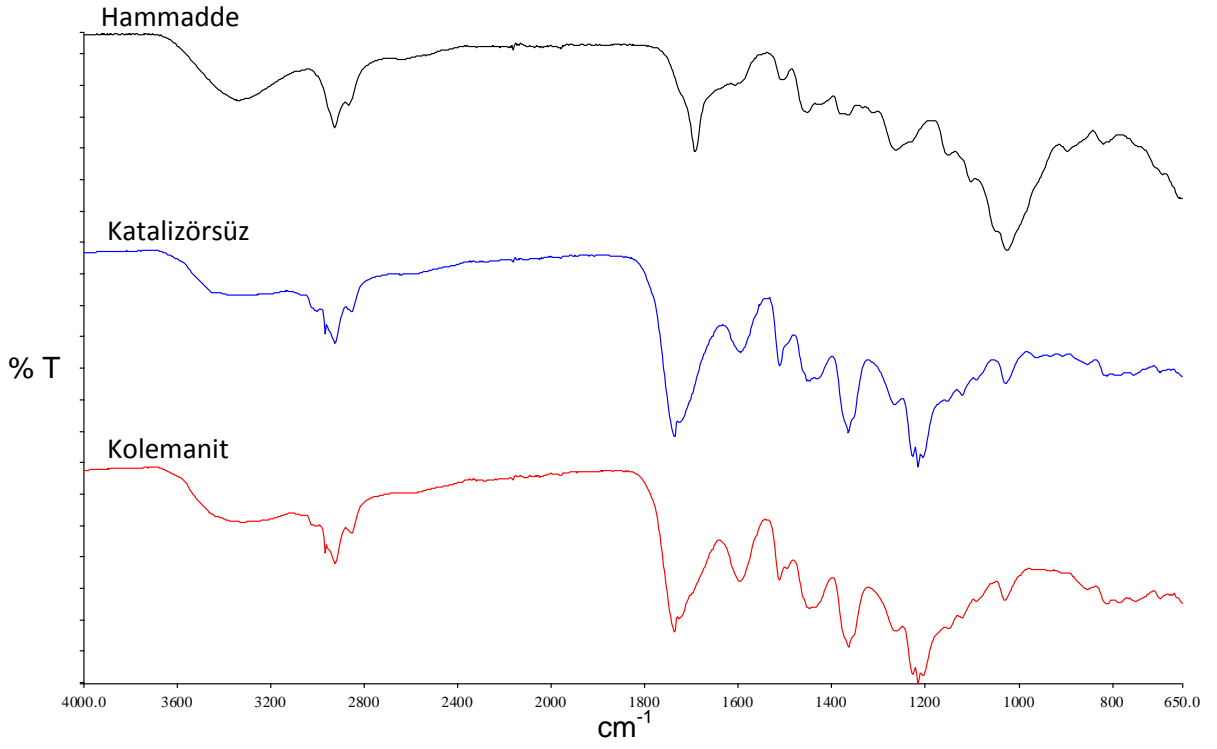
Şekil 4.9. Lignoselülozik biyokütlenin hidrotermal ortamdaki olası bozunma mekanizması.

Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12’de sarıçam talaşının ve 300°C’de hidrotermal işlem sonucu elde edilen ürünlerin FTIR spektrumları gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, katalizörsüz ve kolemanit katalizörü varlığında elde edilen ürünlerin FTIR spektrumları benzerlik göstermektedir. Bu durum ürünlerin aynı fonksiyonel gruplara sahip olması ile açıklanabilir. Hammadde ve biyo-yağların spektrumlarında 3300-3400 cm^{-1} aralığında O-H gerilme titreşimlerine ait

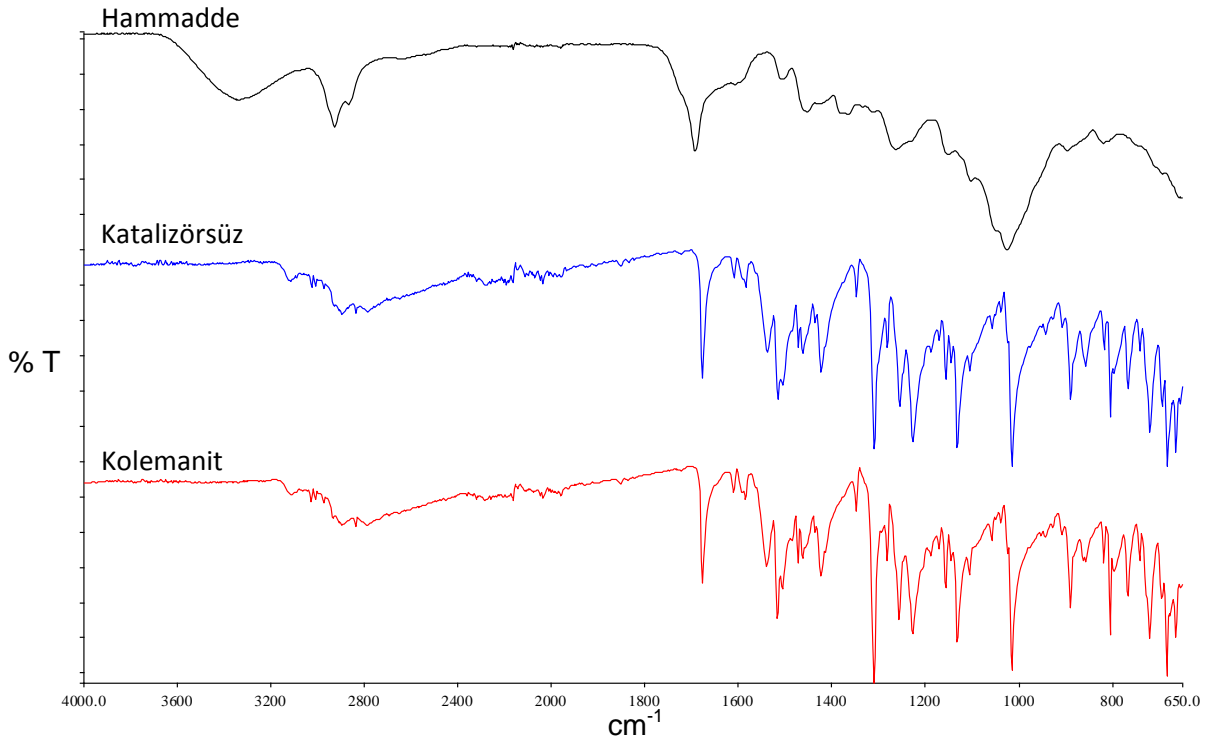
karakteristik pikler görülmektedir. Piklerin geniş durumda olması yapıdaki hidrojen bağlarını işaret eder. 2870-2960 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler alifatik CH_3 ve CH_2 'deki C-H gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. 1680-1840 cm^{-1} civarında gözlenen keskin ve genel olarak şiddetli pik C=O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



Şekil 4.10. Sarıçam talaşının ve 300°C'de hidrotermal işlem sonucu elde edilen hafif biyo-yagların FTIR spektrumları.

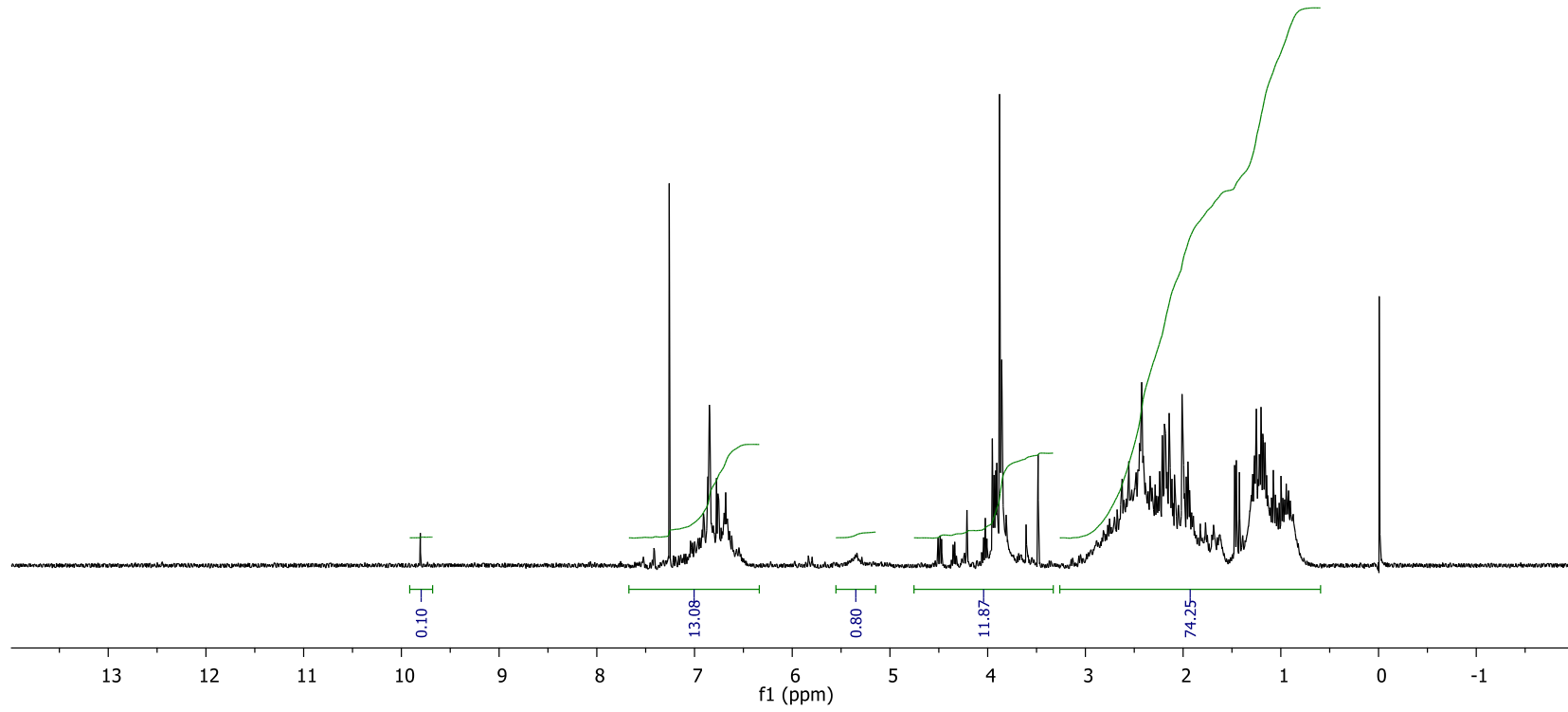


Şekil 4.11. Sarıçam talaşının ve 300°C'de hidrotermal işlem sonucu elde edilen ağır biyo-yağların FTIR spektrumları.

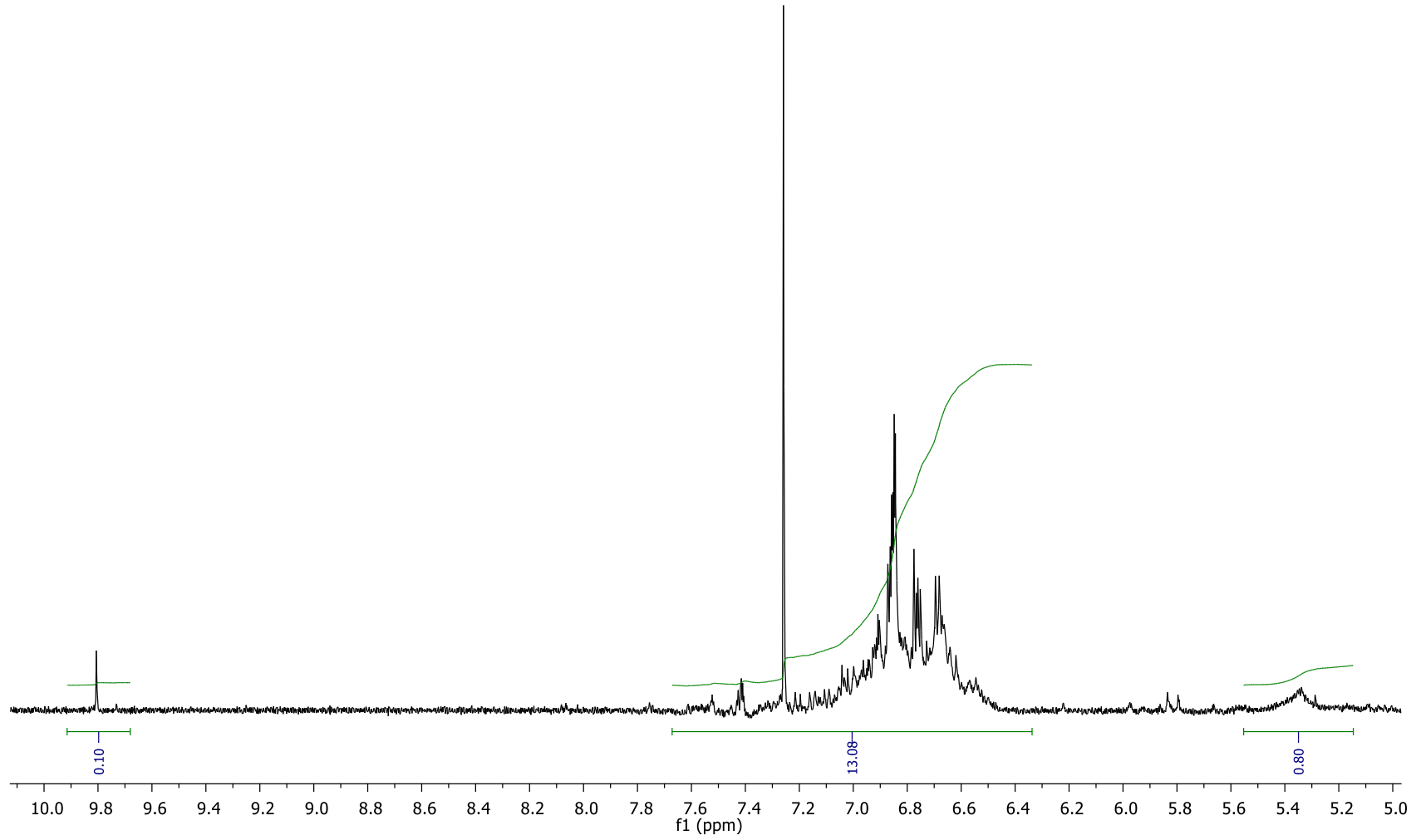


Şekil 4.12. Sarıçam talaşının ve 300°C'de hidrotermal işlem sonucu elde edilen biyo-çarların FTIR spektrumları.

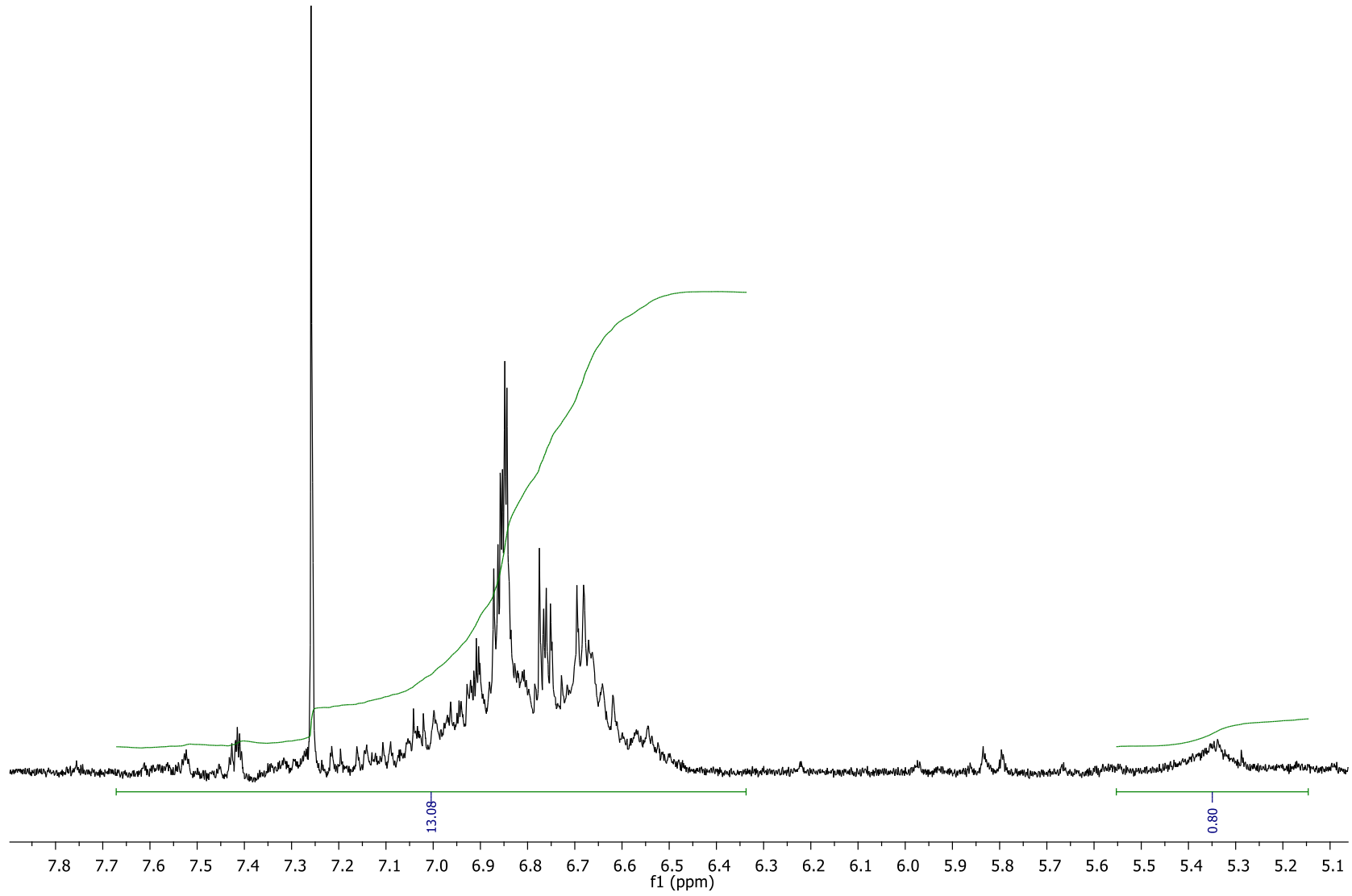
NMR analizi ile yapıdaki aromatik ve alifatik türevler ortaya koyulabilmektedir. Sinyal gruplarının spektrumdaki yerleri yapıdaki bileşiklerin aromatikliği hakkında bilgi verir. Aromatik moleküldeki π elektronları halka akımları meydana getirirler. Bunlar dışarıdan uygulanan manyetik alana karşı bir kuvvet oluştururlar ve bu durumda geri perdelenme meydana gelir. Bunun sonucu olarak ^1H ve ^{13}C çekirdeklerinin kimyasal kaymaları etkilenir (Gomes and Mallion, 2001). NMR sinyalleri daha düşük alanda (yüksek frekansta) gözlenir. Sarıçam talaşının 300°C 'de ağı. % 10 kolemanit katalizörü varlığında hidrotermal dönüşümü sonucu elde edilen biyo-yağların ^1H -NMR spektrumları Şekil 4.13. ve Şekil 4.14.'de verilmiştir. Spektrumlarda gözlenen 6,2-8,1 ppm aralığındaki pikler aromatik gruplara ait protonları, 4 ppm'deki pik metoksi ($-\text{OCH}_3$) grubuna ait protonu, 0,8-3,0 ppm arasındaki pikler alkil ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) gruplarına ait protonları göstermektedir. 9-10 ppm arasındaki pik tipik aldehit pikidir. GC-MS analizinde aydınlatılan bazı temel bileşiklerden 2-hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on bileşiğine ait CH_3 grubunun protonları 1,80-2,00 ppm arasında, halkadaki CH_2 grubunun protonları 2,20-2,30 ppm arasında gözlenmiştir. Normalde alkil gruplarının pikleri 0,5-1,0 ppm aralığında gözlenmesi gerekirken, bileşikteki elektronegatif atomlar bu değerlerin daha düşük alana (ya da yüksek frekansa) kaymasına sebep olmuştur. 2-metoksifenol bileşiğine ait CH_3 grubundaki protonlar için 3,80-3,90 ppm aralığında keskin bir singlet pik gözlenmektedir. 4-metil-1,2-benzendiol bileşiğine ait CH_3 grubunun protonları 2,30-2,45 ppm arasında gözlenmektedir. Fenol halkasındaki aromatik protonlar normalde 7,0-7,5 ppm aralığında gözlenmesi gerekirken, 1,2-benzendiol, 4-metil-1,2-benzendiol ve 2-metil-1,4-benzendiol bileşiklerinin fenol halkasındaki protonlar 6,60-7,00 ppm aralığında gözlenmiştir. Bunun sebebi mezomerik etkinin indüktif etkiden daha baskın olmasıdır. Elde edilen biyo-yağlar oksijenli hidrokarbonların karışımından oluştuğundan kimyasal kayma değerleri etkilenmiştir. ^1H -NMR analizleri GC-MS sonuçlarını desteklemektedir.



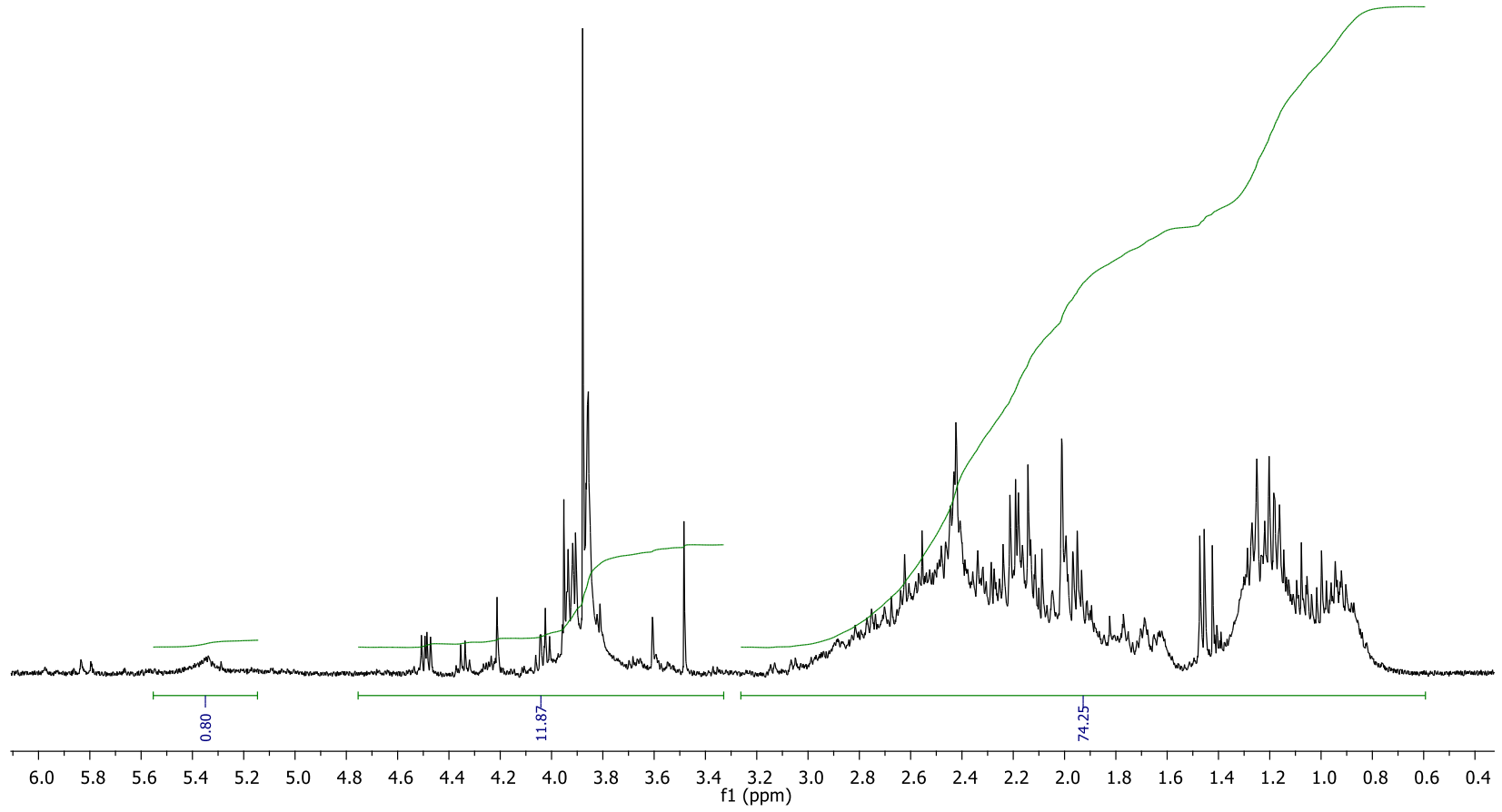
Şekil 4.13. Sarıçam talaşının 300°C’de kolemanit varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen hafif biyo-yağın ¹H-NMR analizi.



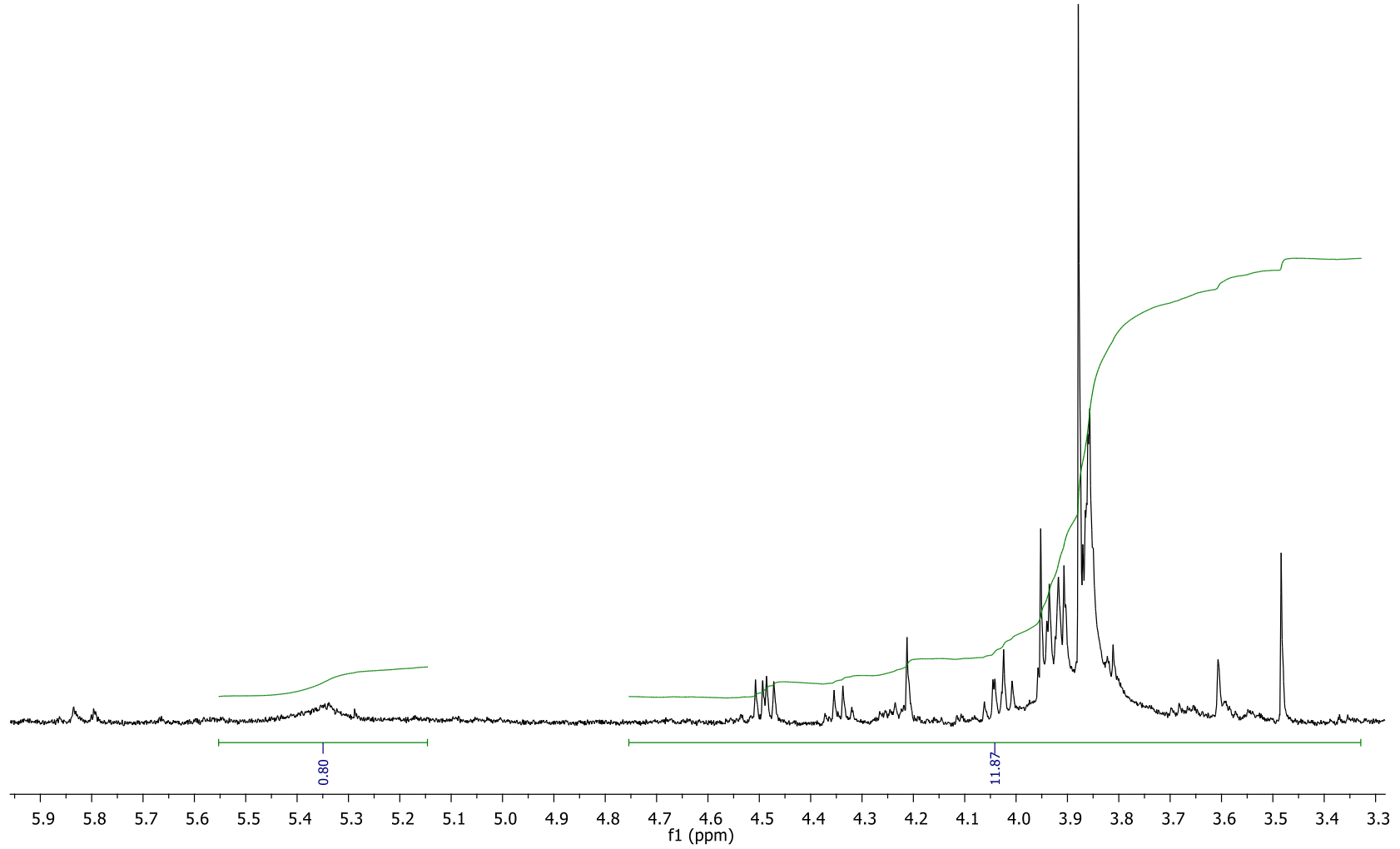
Şekil 4.13. (Devam ediyor)



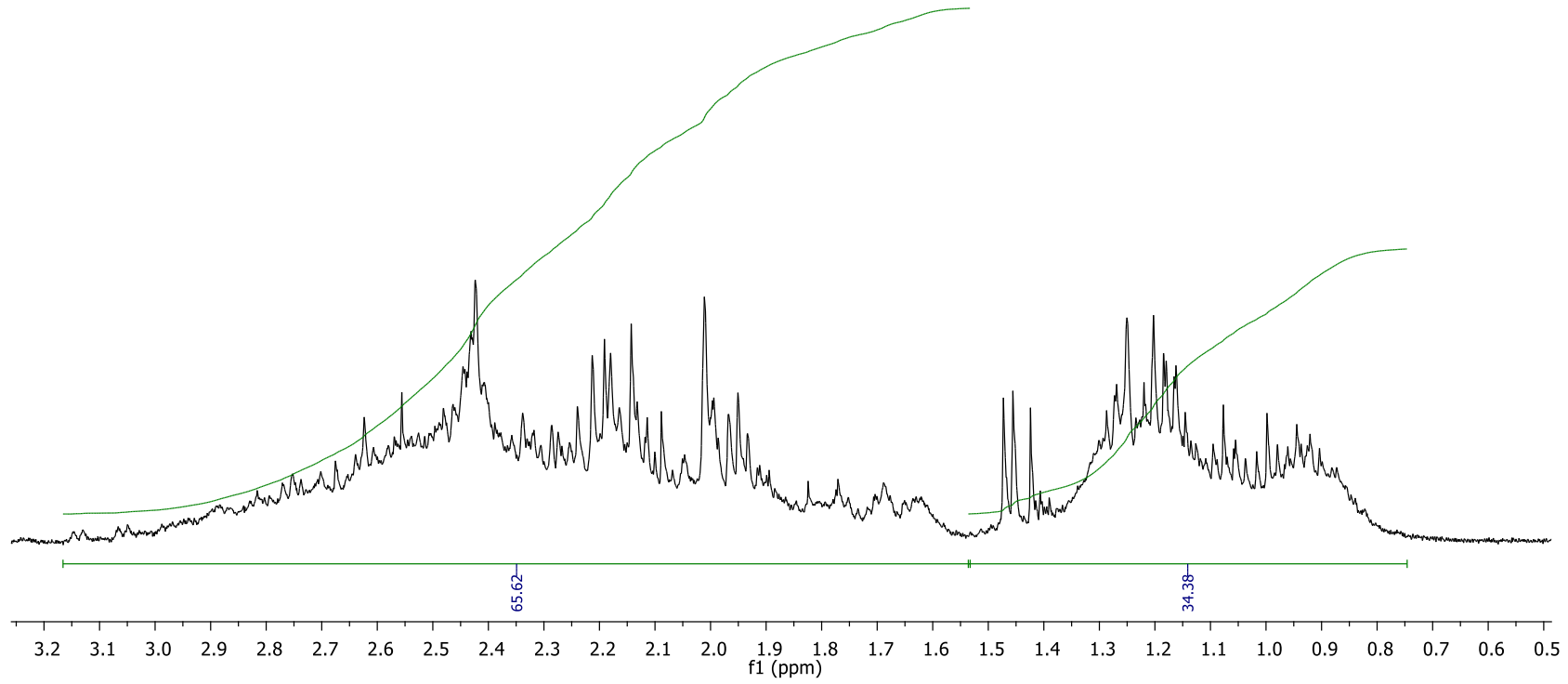
Şekil 4.13. (Devam ediyor)



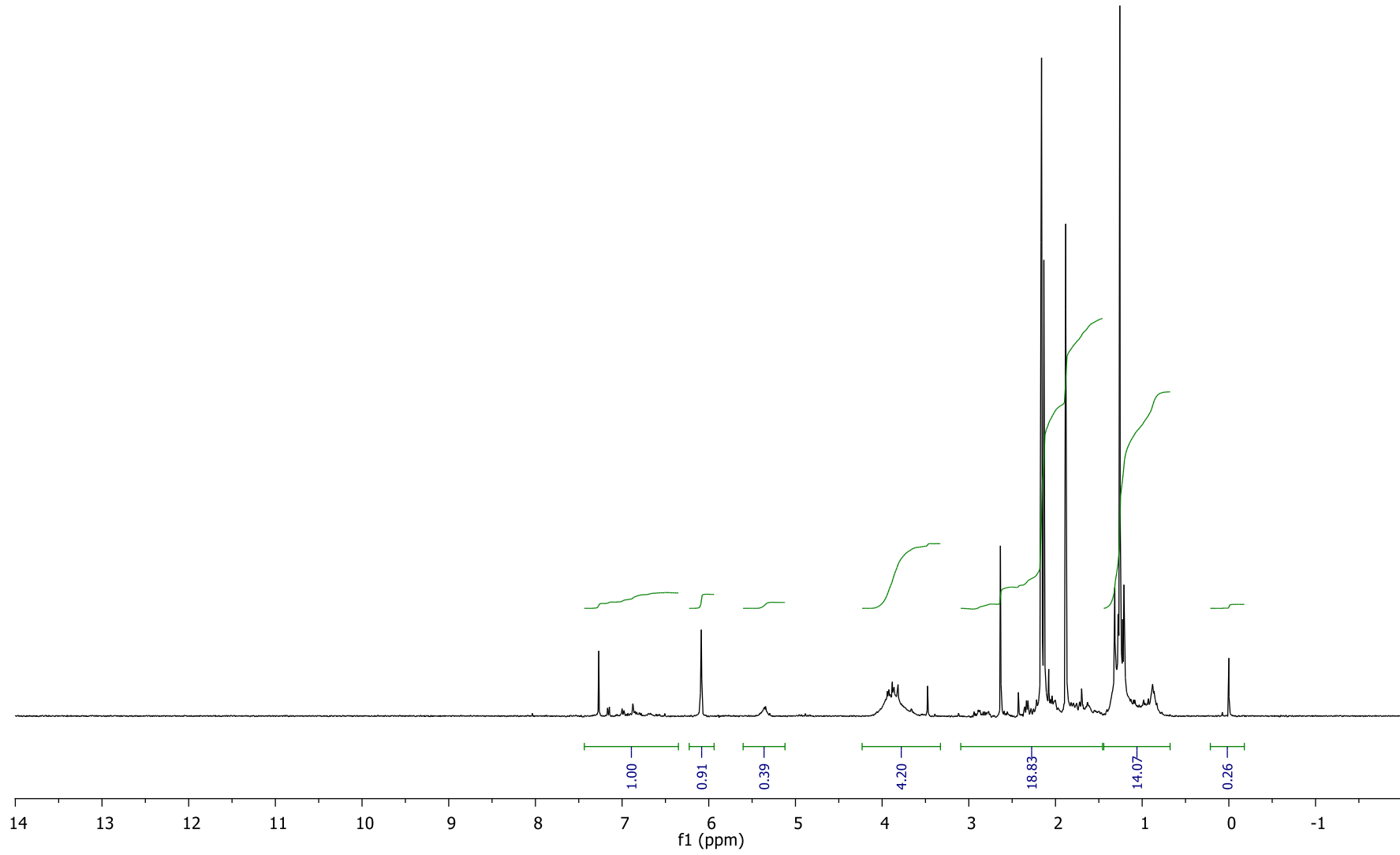
Şekil 4.13. (Devam ediyor)



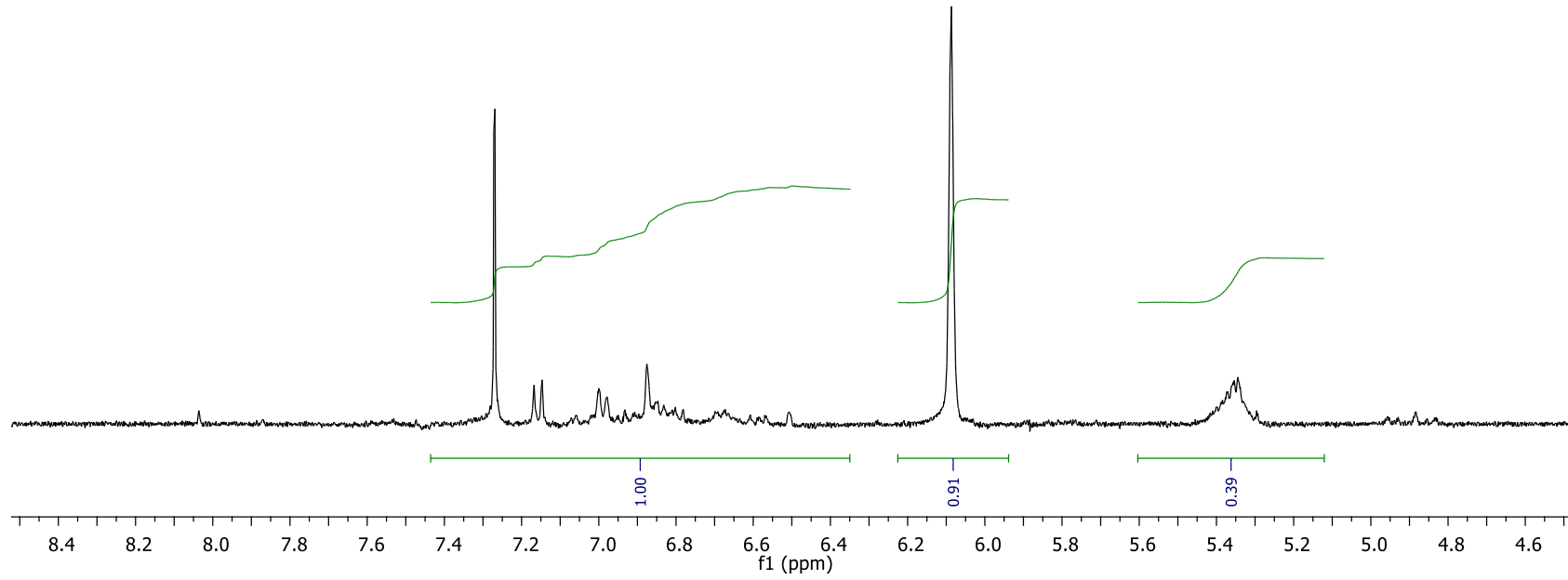
Şekil 4.13. (Devam ediyor)



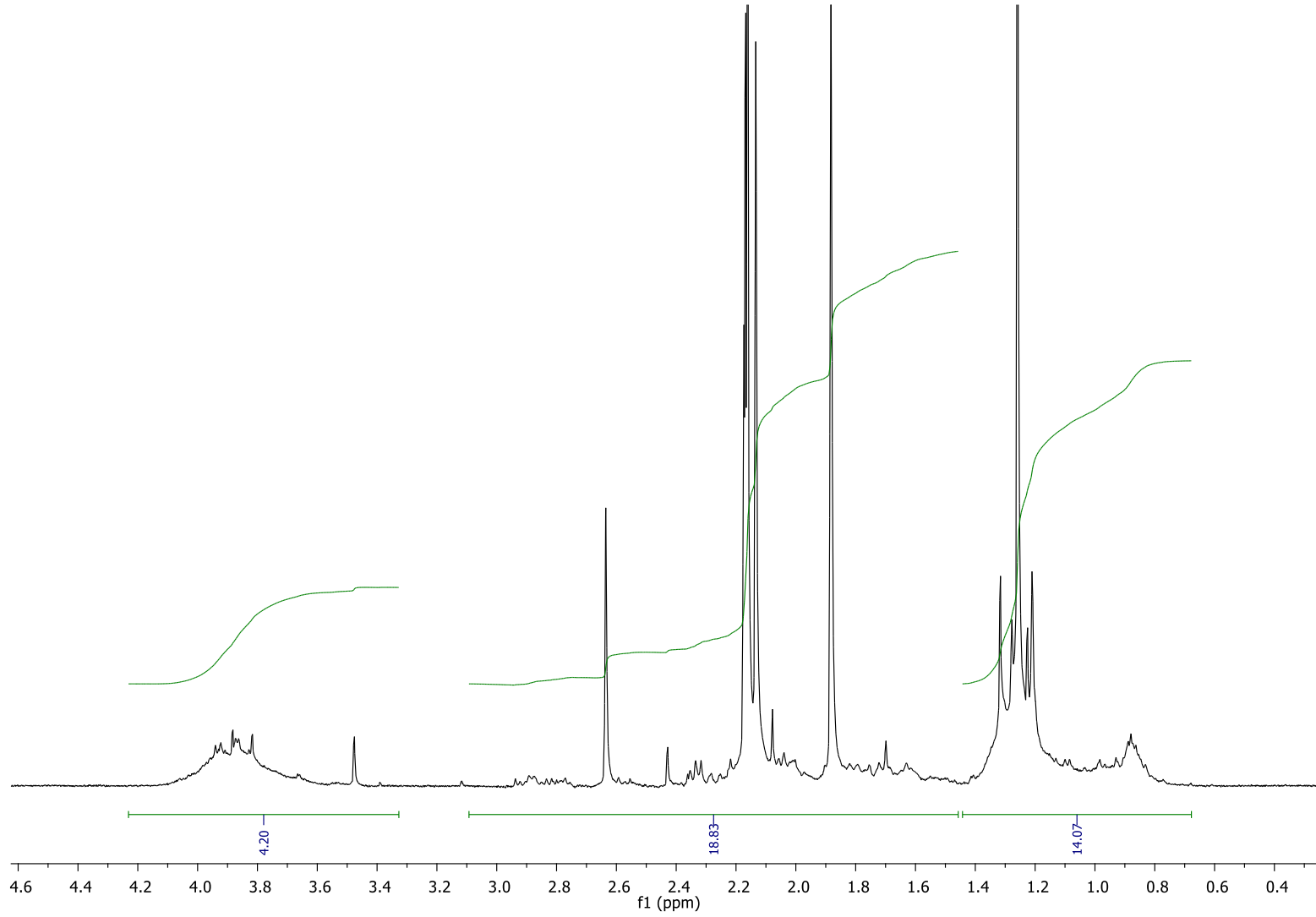
Şekil 4.13. (Devam ediyor)



Şekil 4.14. Sarıçam talaşının 300°C'de kolemanit varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ağır biyo-yağın ¹H-NMR analizi.

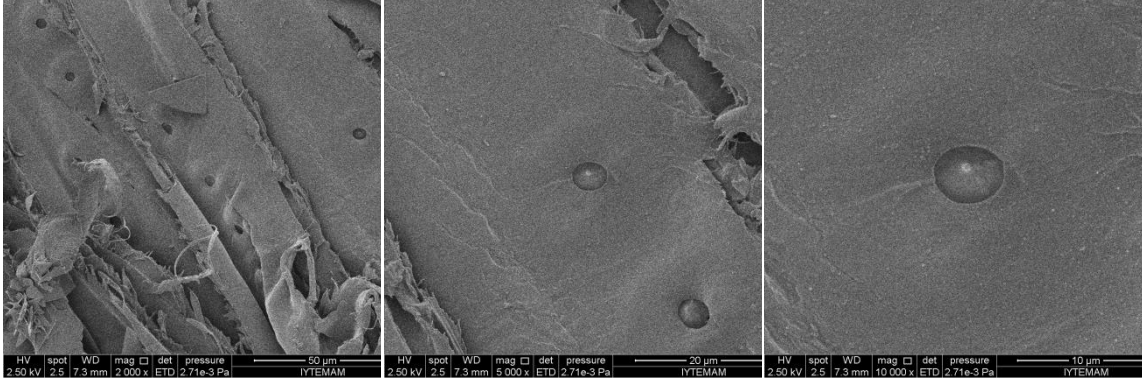


Şekil 4.14. (Devam ediyor)

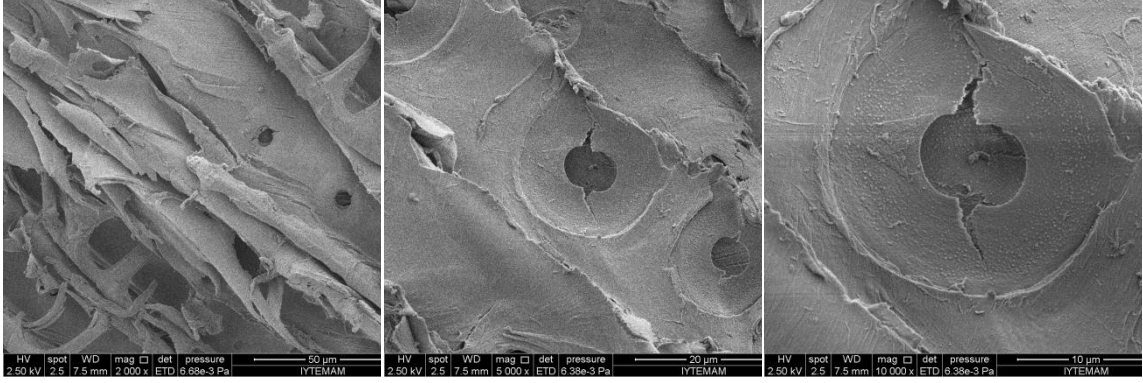


Şekil 4.14. (Devam ediyor)

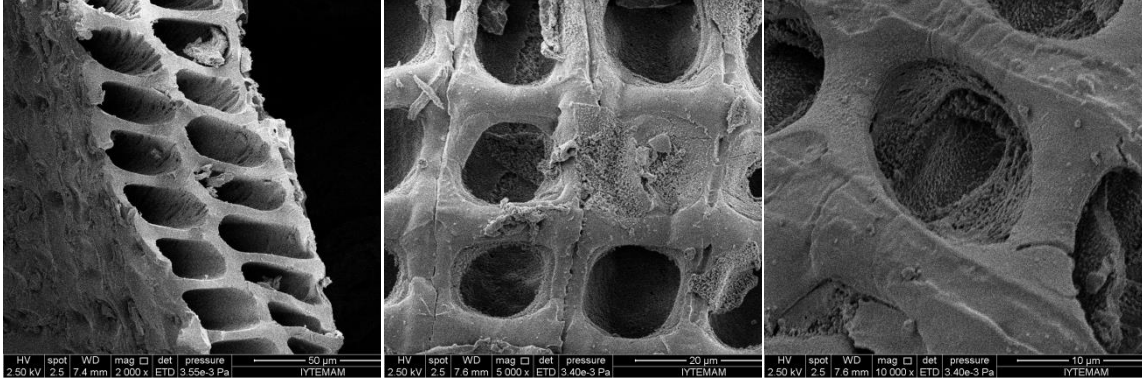
Hammadde



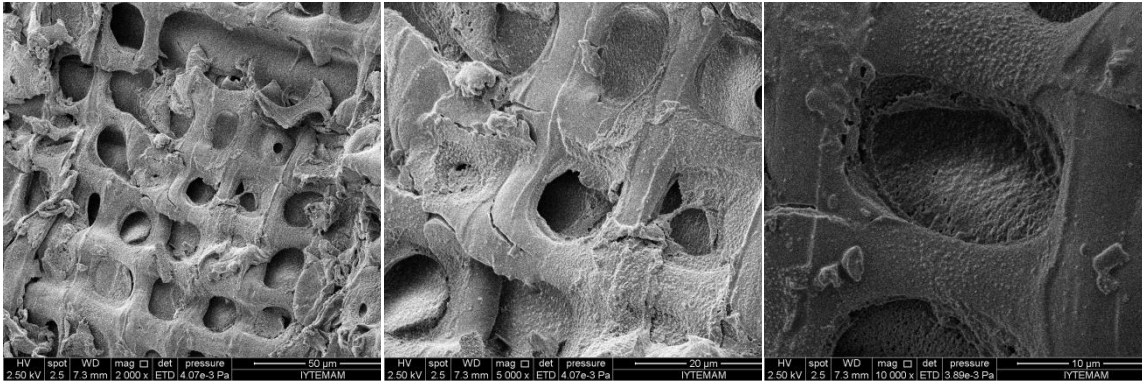
Biyo-çar (a)



Biyo-çar (b)

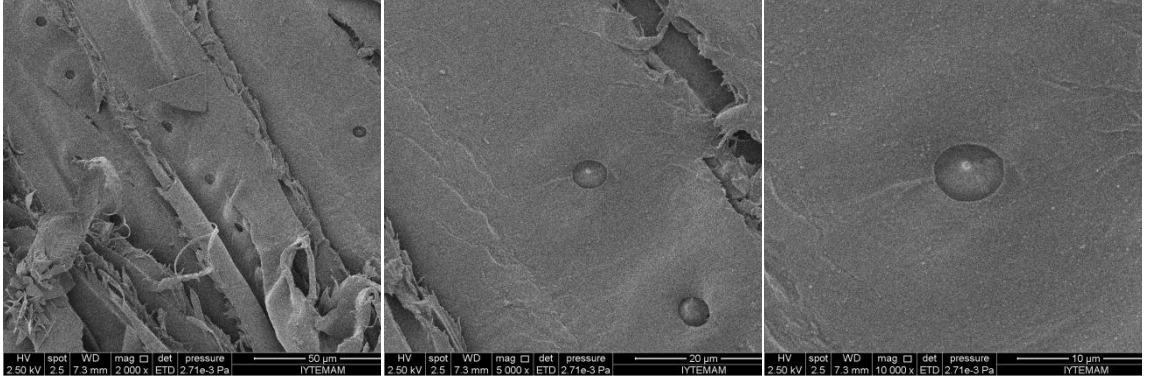


Biyo-çar (c)

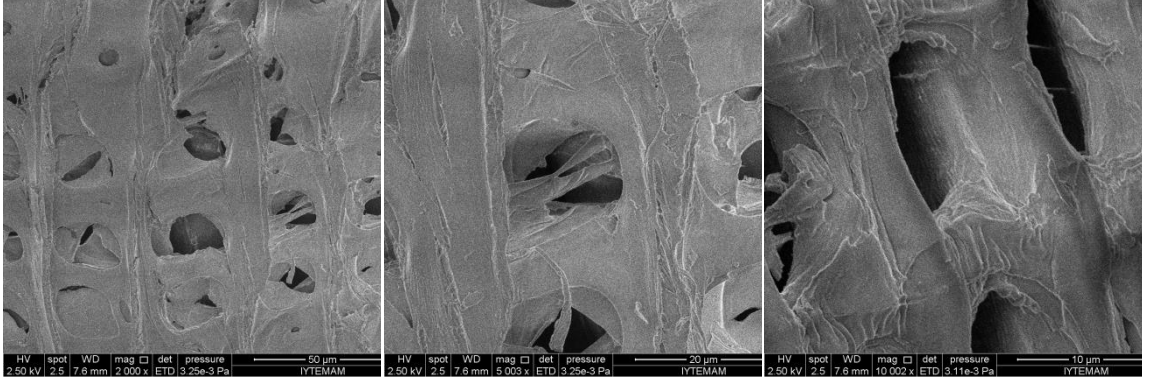


Şekil 4.15. Sarıçam talaşının ve a) 250°C, b) 300°C ve c) 350°C'de hidrotermal işlem sonrası elde edilen biyo-çarların SEM görüntüleri.

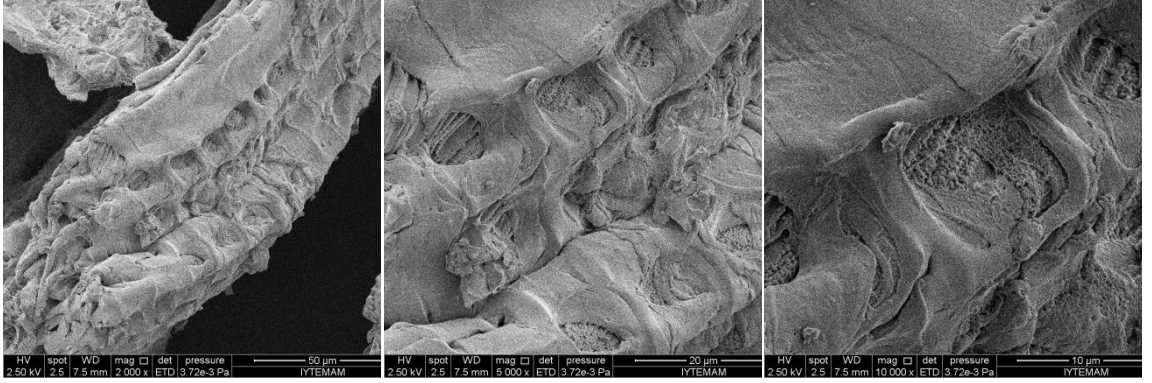
Hammadde



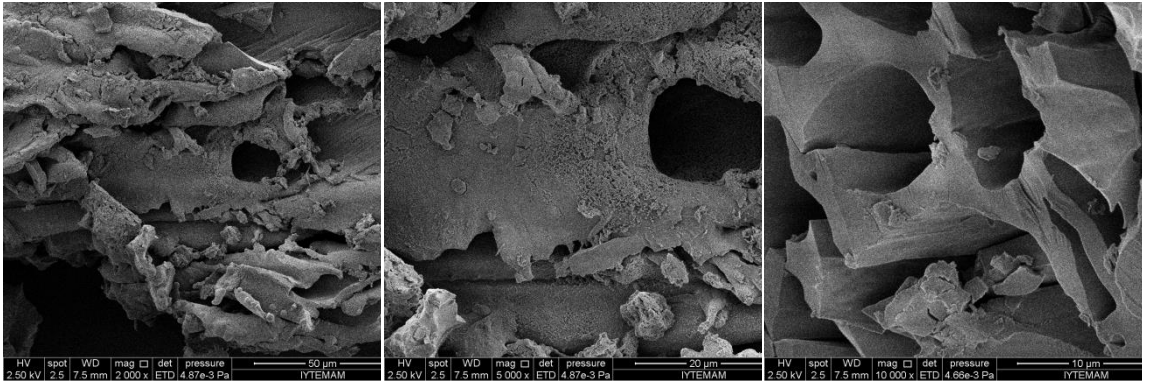
Biyo-çar (a)



Biyo-çar (b)



Biyo-çar (c)



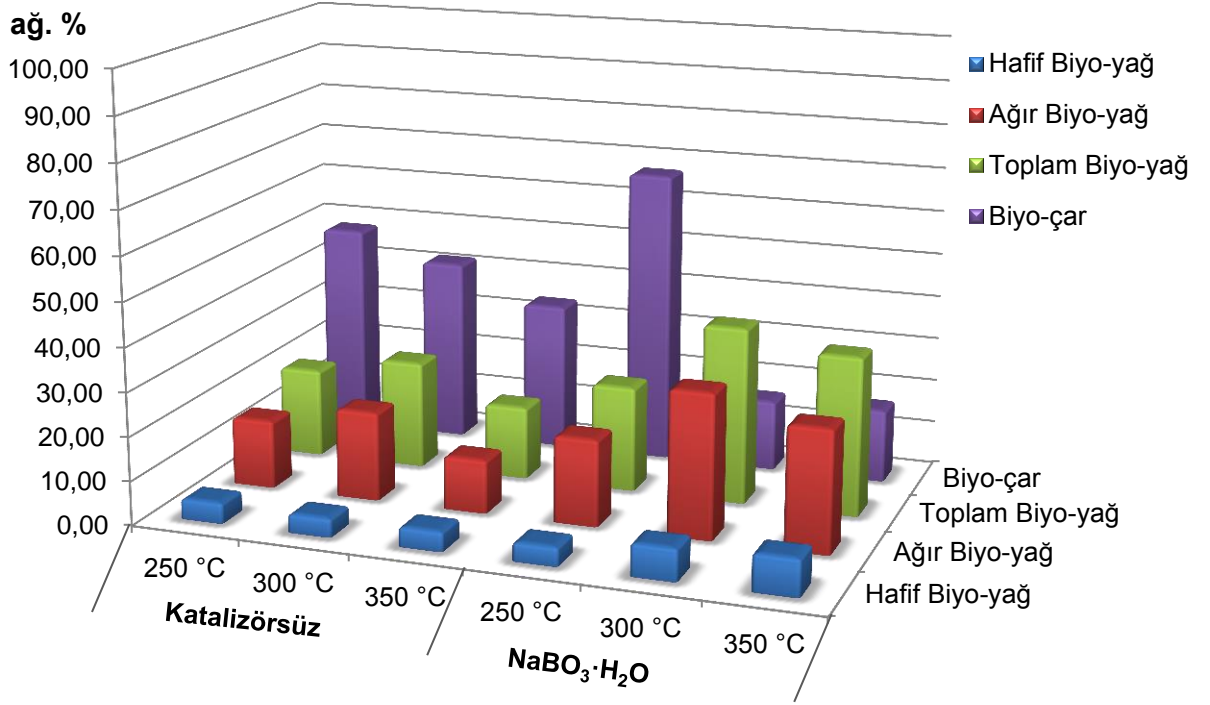
Şekil 4.16. Sarıçam talaşının ve a) 250°C, b) 300°C ve c) 350°C'de kolemanit varlığında hidrotermal işlem sonrası elde edilen biyo-çarların SEM görüntüleri.

Sarıçam talaşının ve hidrotermal işlem sonrası elde edilen biyo-çarların sırasıyla 2000x, 5000x ve 10000x büyütmesinde SEM görüntüleri Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Hem katalizörsüz hem de kolemanit katalizörü varlığında gerçekleştirilen hidrotermal işlem yüzeyde bazı küçük oyuklara yol açmış ve yüzeyin gözenekliliğini artırmıştır. 300°C'de katalizörsüz gerçekleştirilen deneylerden elde edilen biyo-çarın yüzeyindeki oyuklar dikkat çekerken 350°C'de kolemanitin katalizör olarak kullanılması yüzeydeki gözenekliliği kayda değer oranda artırmış ve yüzeyde çapı 20 µm'ye varan gözeneklerin oluşumuna yol açmıştır. Bu gözenekler biyo-çarların yüzey alanının artmasını sağlar. Yüzey alanının artması adsorpsiyon amaçlı kullanımlarda adsorpsiyon kapasitesini artırır. Ayrıca adsorplanacak tür ile adsorban arasındaki etkileşim hızını artırır ve difüzyon kısıtlamalarını azaltır.

4.3.3.2. Sodyum Perborat Monohidratın Etkisi

Şekil 4.17'de biyokütle kaynağı olarak kullanılan sarıçam talaşından 250, 300 ve 350°C sıcaklıklarda katalizörsüz ve ağ. % 10 sodyum perborat monohidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında elde edilen hafif biyo-yağ, ağır biyo-yağ, toplam biyo-yağ ve biyo-çar verimleri gösterilmektedir. Hidrotermal işlem sıcaklığı ve katalizör ürün dağılımına önemli ölçüde etki etmiştir. Tüm sıcaklıklarda katalizör varlığında elde edilen toplam biyo-yağ verimi katalizörsüz olarak gerçekleştirilen deneylerden daha yüksek olmuştur. En yüksek toplam biyo-yağ verimi ağ. % 40,2 olarak 300°C'de $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kullanılan deneyden elde edilmiştir. Katalizörsüz olarak 250°C'de gerçekleştirilen deneyden elde edilen biyo-çar verimi ağ.% 48,0'dir. 250°C'de $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kullanımı sonucunda biyo-çar verimi artış gösterirken 300 ve 350°C'de azalma meydana gelmiştir. NaOH ve Na_2CO_3 ile yapılan diğer çalışmalarda da yüksek sıcaklıklarda katalizör varlığında biyo-çar veriminin azaldığı rapor edilmiştir (Szabo et al., 1998; Mazaheri et al., 2010). 300 ve 350°C'de $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kullanımının tüm biyo-yağlara etkisi önemli olmuştur. Hem katalizörsüz hem de katalizör kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde sıcaklığın 300°C'den 350°C'ye artması toplam biyo-yağ miktarlarında azalmaya neden olmuştur. Bu durum, ısıl muamele sonucu biyokütle bileşenlerinin parçalanması ve sıcaklığın artışıyla birlikte ortamdaki türlerin bozunma ve gazlaşması ile açıklanabilir. Biyokütleden 300°C'de ağ. % 10 $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

katalizörü varlığında elde edilen hafif biyo-yağ, ağır biyo-yağ, toplam biyo-yağ ve biyo-çar miktarları sırasıyla % 7,3; 32,9; 40,2 ve 16,1 olmuştur (Tekin et al., 2013).



Şekil 4.17. Sarıçam talaşından ağ. % 10 sodyum perborat monohidrat (NaBO₃·H₂O) katalizörü kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerle karşılaştırması.

Sarıçam talaşından 300°C'de katalizörsüz ve ağ. %10 NaBO₃·H₂O varlığında elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçları ve üst ısıl değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir. NaBO₃·H₂O kullanılarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen tüm ürünler yüzde olarak daha yüksek karbon içeriğine ve daha düşük oksijen içeriğine sahiptir. Hidrotermal işlem sonucu ürünlerin oksijen içeriği önemli derecede azalmıştır. NaBO₃·H₂O varlığında gerçekleştirilen hidrotermal deneylerden elde edilen biyo-yağların H/C oranları katalizörsüz deneylerden elde edilen biyo-yağlardan daha yüksektir. Yüksek H/C oranı katalizör kullanılarak elde edilen biyo-yağlardaki bileşenlerin daha az aromatik olmasının bir göstergesidir (Brown et al., 2010). Biyo-çarın ise H/C oranı katalizörsüz olarak elde edilenden daha azdır. Bu da biyo-çarlardaki yüksek aromatik içeriğin bir göstergesidir. Aynı koşullarda

gerçekleştirilen deneylerden elde edilen ağır biyo-yağların ısı değerleri hafif biyo-yağların ısı değerlerinden daha yüksektir. Hidrotermal sıvılaştırmada $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kullanımı ürünlerin ısı değerlerinde artışa neden olmuştur. En yüksek ısı değeri odunsu biyokütlenin $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen biyo-çarda 29,61 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. Hafif biyo-yağ ve ağır biyo-yağın üst ısı değerleri ise sırasıyla 24,22 ve 28,64 MJ/kg'dır. $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ katalizör olarak kullanıldığı durumda elde edilen biyo-çarın üst ısı değeri hammaddeye göre yaklaşık % 69 oranında artış gösterirken katalizörsüz olarak elde edilen biyo-çara göre yaklaşık % 30 oranında artış göstermiştir.

Çizelge 4.8. Sarıçam talaşının 300°C'de sodyum perborat monohidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ürünlerin elementel analizi.

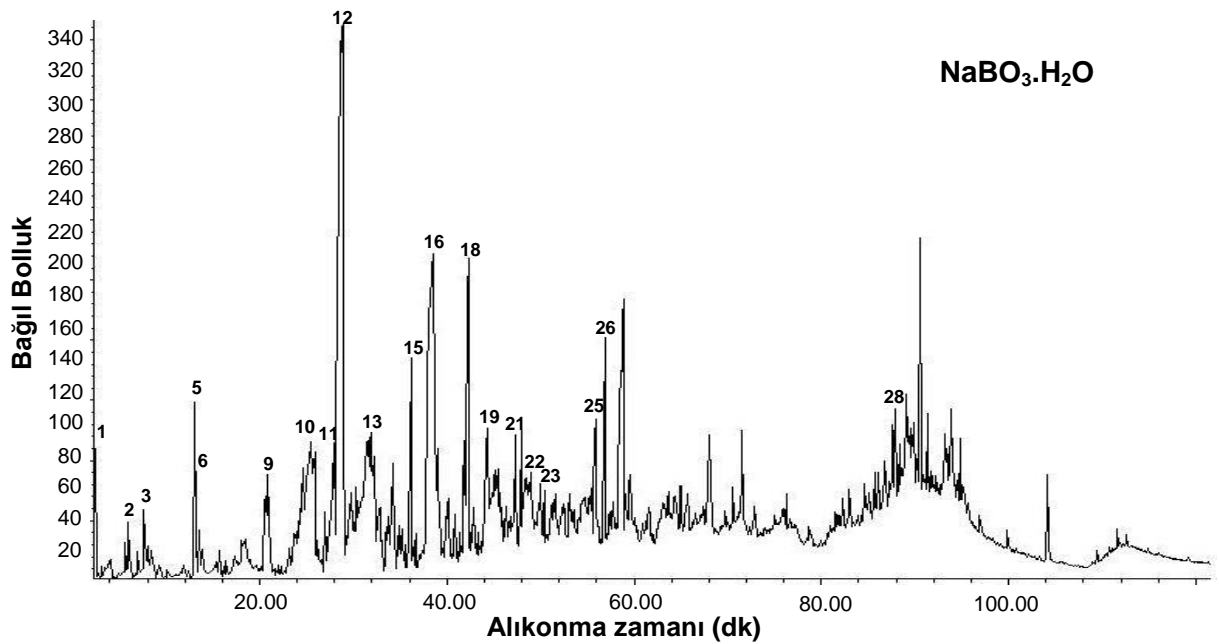
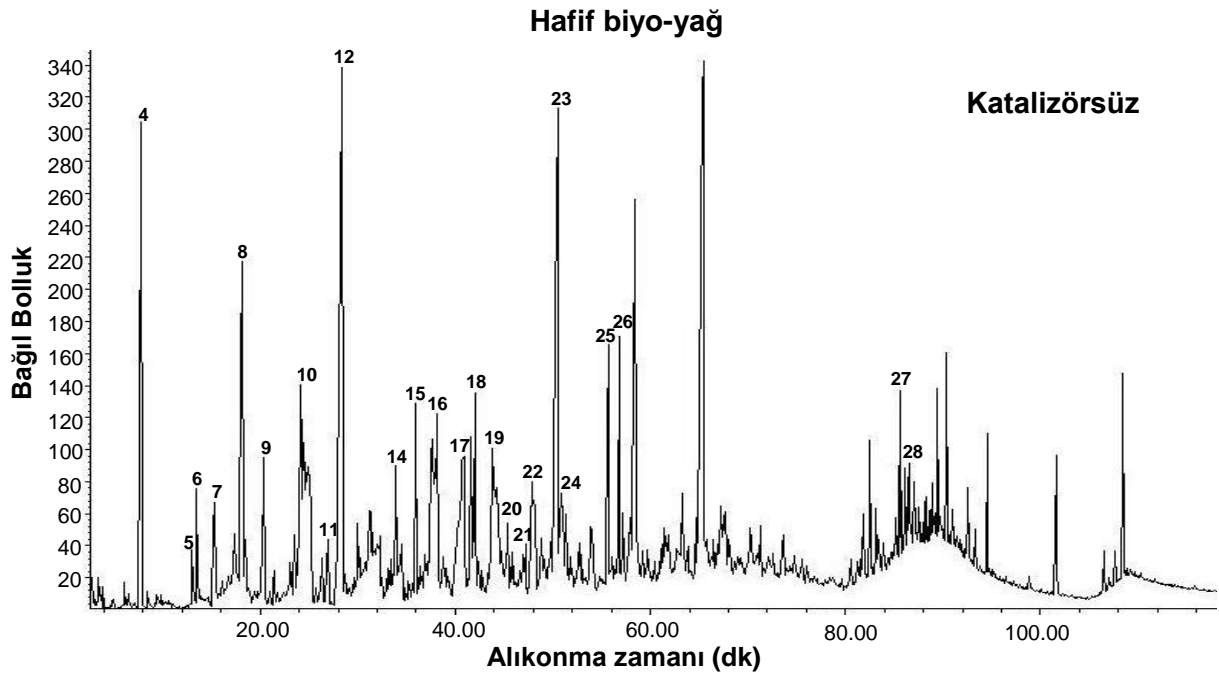
Ürün Tipi	Katalizör	% C	% H	% O ^a	H/C	O/C	ÜİD (MJ/kg)
Hammadde	-	48,33	6,49	45,18	1,61	0,70	17,54
Hafif Biyo-yağ	-	60,05	6,08	33,87	1,21	0,42	22,93
Hafif Biyo-yağ	$\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	60,93	6,60	32,47	1,30	0,40	24,22
Ağır Biyo-yağ	-	66,59	6,57	26,84	1,18	0,30	27,10
Ağır Biyo-yağ	$\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	67,98	7,08	24,94	1,25	0,28	28,64
Biyo-çar	-	60,24	5,94	33,82	1,18	0,42	22,81
Biyo-çar	$\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	73,91	5,78	20,31	0,94	0,21	29,61

^a farktan

Biyokütlenin hidrotermal dönüşümü sonucunda elde edilen biyo-yağlarda çok çeşitli bileşikler bulunmaktadır. Selüloz ya da lignin gibi tek bir biyokütle bileşeni kullanılmadığı müddetçe hidrotermal işlem sonucunda yüksek miktarlarda spesifik bir bileşen elde edilmesi zordur (Brunner, 2009). Hafif ve ağır biyo-yağların içeriğindeki bileşikler sırasıyla Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'daki kromatogramlarda gösterilmiştir. Hem hafif hem de ağır biyo-yağ içeriğinde geniş oranda oksijenli bileşikler bulunmaktadır. Katalizörsüz ve katalizörlü deneylerden elde edilen hafif biyo-yağlar çoğunlukla, ligninin bozunması sonucunda meydana gelen fenolik bileşikler içermektedir. $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kullanılarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen 2-metoksifenolün bağıl miktarı diğer bileşiklerden ve katalizörsüz olarak elde edilenden daha yüksektir. Bu sonuç $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın odun bileşenlerini parçalama kabiliyetinin bir göstergesidir. $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ varlığında odunsu biyokütle

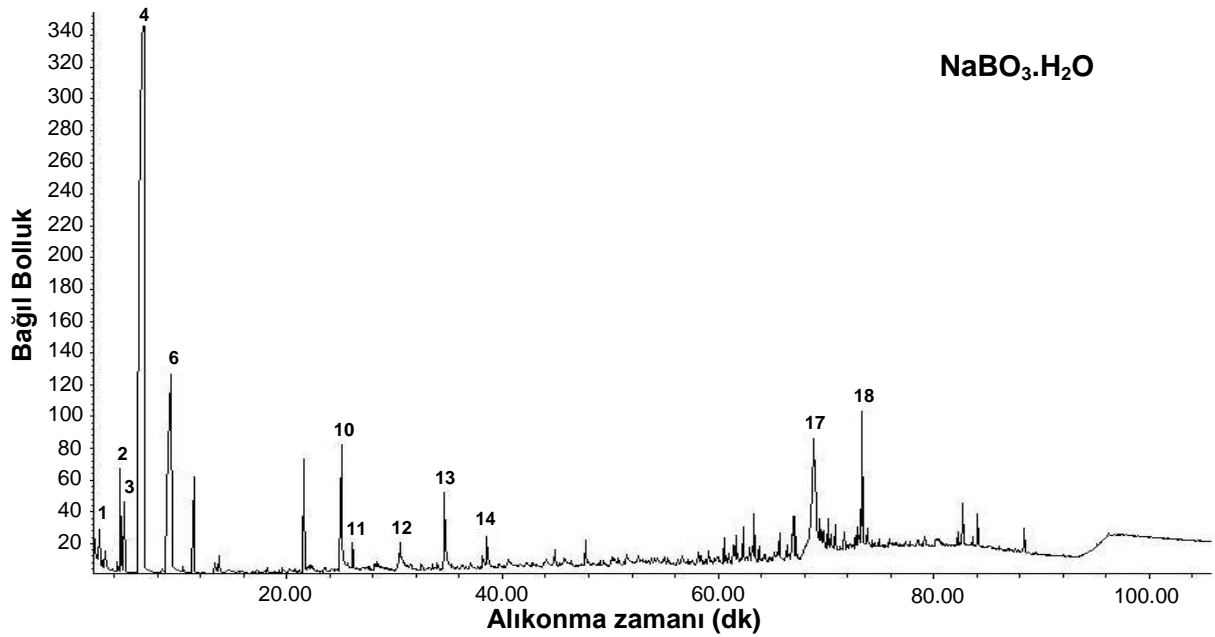
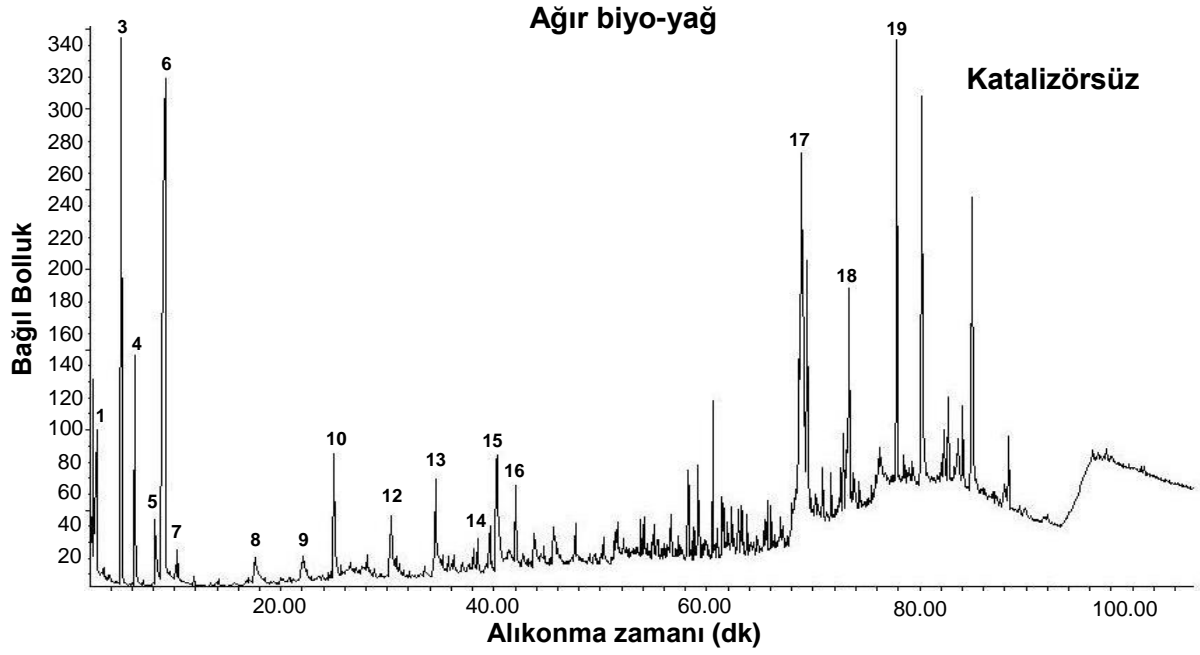
bileşenlerinden olan ligninin daha fazla parçalandığının diğer bir göstergesi de 1,2-benzendiolün bağıl miktarının daha fazla olmasıdır. $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kullanımı ile vanilin miktarı azalırken 2-siklopenten-1-on, 3-etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on bileşikleri oluşmuştur. Furfural, 5-metilfurfural ve 5-hidroksimetilfurfural bileşikleri yalnızca katalizörsüz deneylerde gözlenmiştir. Önceki çalışmalarda furfural ve furfural türevlerinin bazik hidrotermal koşullarda dayanıklı olmadığı rapor edilmiştir (Karagöz et al., 2005; Yin et al., 2010; Tekin and Karagöz, 2012). Bu nedenle furfural ve furfural türevlerinin $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ varlığında, organik asitler gibi oksijen içerikli hidrokarbonlar oluşturmak üzere parçalandığı düşünülmektedir. Katalizörsüz olarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen ağır biyo-yağ bileşimini başlıca asetik asit, toluen, 4-metil-3-penten-2-on, furfural, 4-hidroksi-4-metil-2-pentanon, 2-metoksi-fenol, 2-metoksi-4-metilfenol, 4-etil-2-metoksifenol, vanilin, (Z,Z)-9,12-oktadekadienoik asit ve bis(2-etilheksil)ftalat oluşturmaktadır. Katalizörlü deneyden elde edilen ağır biyo-yağ bileşimini ise başlıca 4-metil-3-penten-2-on, 4-hidroksi-4-metil-2-pentanon, 2-metoksifenol, 2-metoksi-4-metilfenol, 4-etil-2-metoksifenol, (Z,Z)-9,12-oktadekadienoik asit ve metil dehidroabietat bileşikleri oluşturmaktadır. Asetik asit, toluen, 4-metil-3-penten-2-on, 4-etil-2-metoksifenol, vanilin, (Z,Z)-9,12-oktadekadienoik asit gibi bazı bileşikler hem katalizörsüz hem de katalizörlü deneyden elde edilen ağır biyo-yağ bileşiminde gözlenmiştir. 4-hidroksi-4-metil-2-pentanon ve (Z,Z)-9,12-oktadekadienoik asit miktarları katalizörsüz deneylerde fazlayken 4-metil-3-penten-2-on bileşiğinin ağır biyo-yağdaki miktarı katalizör kullanılmasıyla önemli derecede artış göstermiştir.

Alifatik ketonlar gibi oksijenli bileşikler çözücü piyasasının büyük bir kesimini oluşturmaktadır. $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'in katalizör olarak kullanılması sonucu yüksek miktarda elde edilen 4-metil-3-penten-2-on (mesitil oksit) bileşiği endüstride çözücü olarak ve hidrojenasyon ile metil izobütil keton üretiminde kullanılmaktadır. Metil izobütilketon endüstride en çok kullanılan ilk on organik çözücü arasında yer almaktadır (Xiong et al., 2012).



Şekil 4.18. Katalizörsüz ve sodyum perborat monohidrat (NaBO₃.H₂O) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen hafif biyo-yağların GC-MS spektrumları.

1)Asetik asit, 2)4-Metil-3-penten-2-on, 3)2-Siklopenten-1-on, 4)Furfural, 5)2-Metil-2-siklopenten-1-on, 6)1-(2-Furanil)etanon, 7)2,5-Hekzandion, 8)5-Metilfurfural, 9)Fenol, 10)2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on, 11)3,4-Dimetil-2-hidroksisiklopent-2-en-1-on, 12)2-Metoksifenol, 13)3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on, 14)Borneol, 15)2-Metoksi-4-metilfenol, 16)1,2-Benzendiol, 17)5-(Hidroksimetil)furfural, 18)4-Etil-2-metoksifenol, 19)4-Metil-1,2-benzendiol, 20)3-Hidroksibenzaldehit, 21)Öjenol, 22)2-Metil-1,4-benzendiol, 23)Vanilin, 24)1-(3-Hidroksifenil)etanon, 25)1-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)etanon, 26)Bütillenmiş hidroksitoluen, 27)(E,E)-9,12-Oktadekadienoik asit, metil ester, 28)(E)-9-Oktadekenoik asit

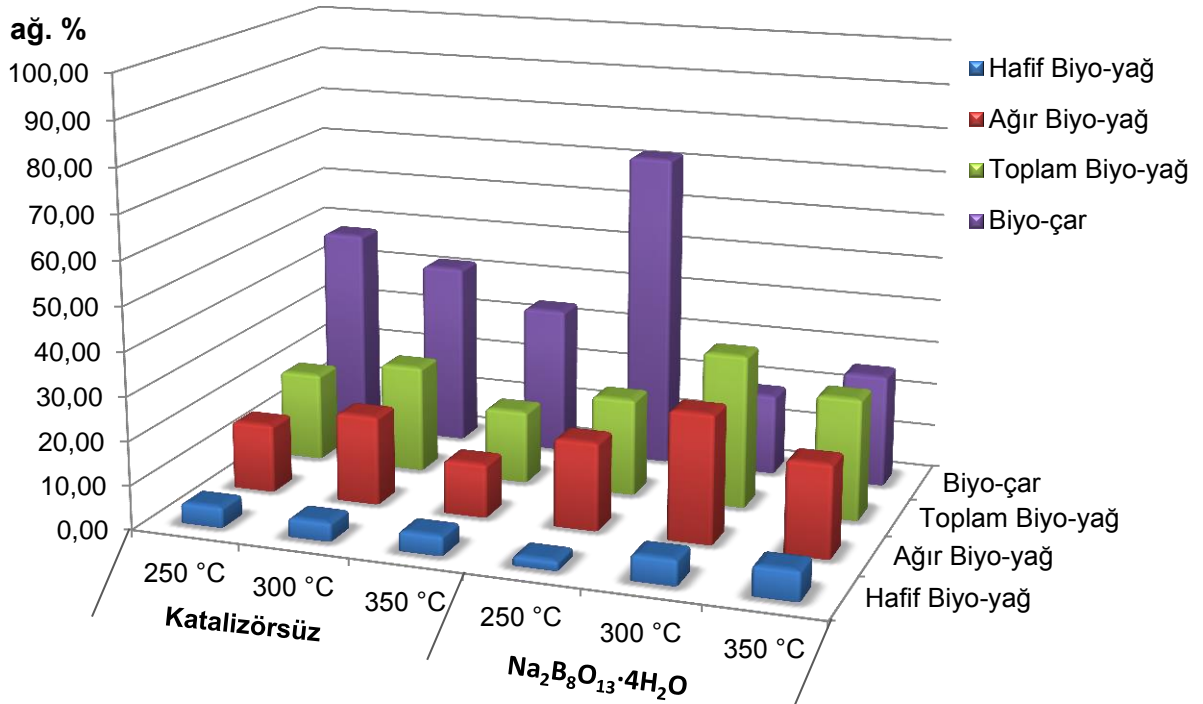


Şekil 4.19. Katalizörsüz ve sodyum perborat monohidrat (NaBO₃.H₂O) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen ağır biyo-yağların GC-MS spektrumları.

1)Asetik asit, 2)4-Metil-4-penten-2-on, 3)Toluen, 4)4-Metil-3-penten-2-on, 5)Furfural, 6)4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon, 7)p-Ksilen, 8)5-Metilfurfural, 9)2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on, 10)2-Metoksifenol, 11)2,6-Dimetil-2,5-heptadien-4-on, 12)2-Metoksi-4-metilfenol, 13)4-Etil-2-metoksifenol, 14)2-Metoksi-4-propilfenol, 15)Vanilin, 16)2-Metoksi-4-(1-propenil)fenol, 17)(Z,Z)-9,12-Oktadekadienoik asit, 18)Metil dehidroabietat, 19)Bis(2-etilhekzil) ftalat

4.3.3.4. Disodyum Oktaborat Tetrahidratın Etkisi

Disodyum oktaborat tetrahidratın ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) sarıçam talaşlarının hidrotermal dönüşümündeki etkisi araştırılmış ve elde edilen ürün dağılımı katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerle karşılaştırılarak Şekil 4.20.'de gösterilmiştir. $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kullanılması sonucu en yüksek toplam biyo-yağ miktarı ağı. %34,9 olarak 300°C 'de gerçekleştirilen deneyden elde edilmiştir. Tüm sıcaklıklarda disodyum oktaborat tetrahidrat katalizörü varlığında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen toplam biyo-yağ miktarı, katalizörsüz olarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen toplam biyo-yağ miktarlarından yüksektir. Sıcaklığın 250°C 'den 300°C 'ye çıkarılmasıyla biyo-yağ miktarlarında artış olurken, sıcaklık 300°C 'den 350°C 'ye çıkarıldığında toplam biyo-yağ ve ağır biyo-yağ miktarında azalma meydana gelmiştir. Sıcaklığın 250°C 'den 300°C 'ye yükselmesiyle biyo-çar miktarında önemli ölçüde azalış meydana gelirken sıcaklığın 350°C 'ye çıkmasıyla biyo-çar miktarında artış gözlenmiştir. En yüksek biyo-çar miktarı % 72,0 olarak 250°C 'deki deneyden elde edilmiştir.



Şekil 4.20. Sarıçam talaşından ağı. % 10 disodyum oktaborat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) katalizörü kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerle karşılaştırması.

Çizelge 4.9. Sarıçam talaşının 300°C’de disodyum oktaborat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ürünlerin elementel analizi.

Ürün Tipi	Katalizör	% C	% H	% O ^a	H/C	O/C	ÜİD (MJ/kg)
Hammadde	-	48,33	6,49	45,18	1,61	0,70	17,54
Hafif Biyo-yağ	-	60,05	6,08	33,87	1,21	0,42	22,93
Hafif Biyo-yağ	$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	61,75	6,68	31,57	1,30	0,38	24,78
Ağır Biyo-yağ	-	66,59	6,57	26,84	1,18	0,30	27,10
Ağır Biyo-yağ	$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	66,51	7,17	26,32	1,29	0,30	28,02
Biyo-çar	-	60,24	5,94	33,82	1,18	0,42	22,81
Biyo-çar	$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	70,75	5,64	23,61	0,96	0,25	27,75

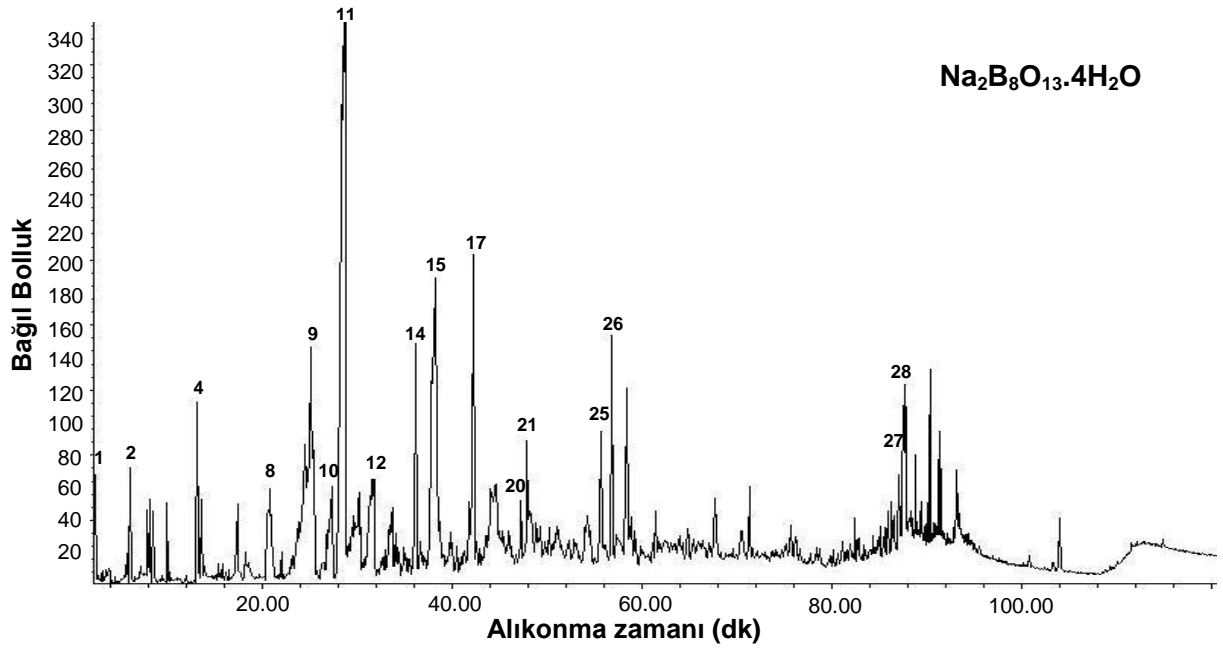
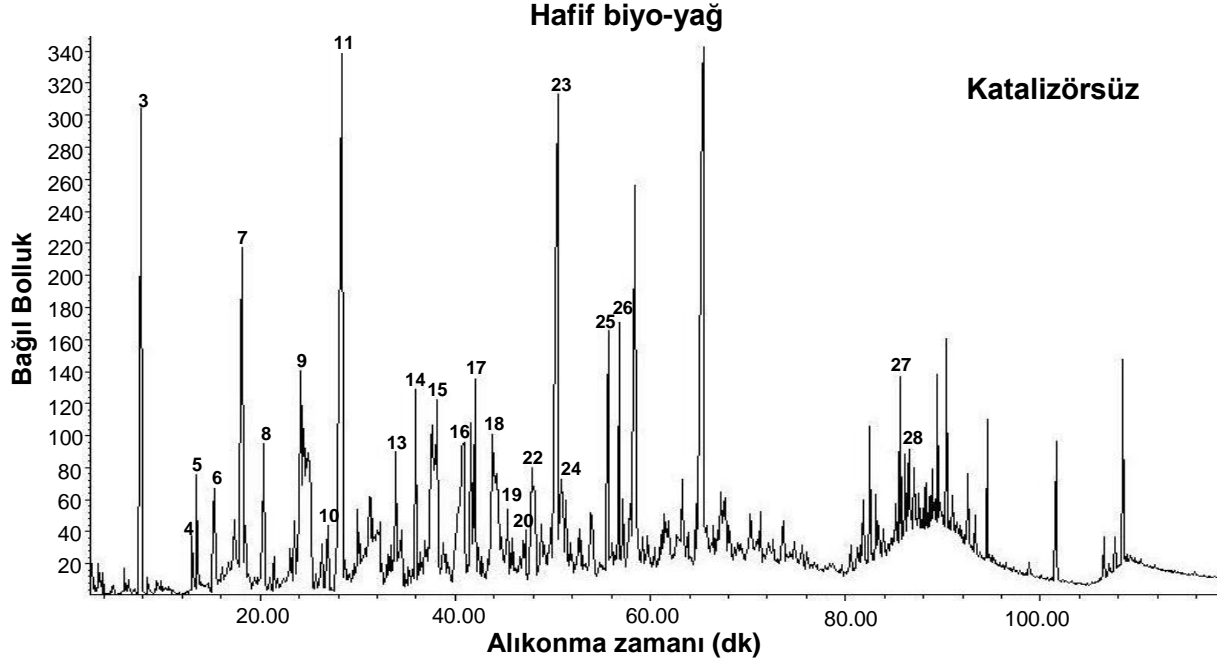
^a farktan

Çizelge 4.9’da sarıçam talaşından ağ. %10 $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ katalizörü varlığında elde edilen ürünlerin elementel bileşimi gösterilmiştir. Hidrotermal işlem sonucu elde edilen ürünlerin karbon içeriği ve üst ısıl değeri hammaddeninkinden yüksektir. $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kullanımı biyo-yağlarda karbon içeriğini çok fazla değiştirmezken biyo-çarda artırmıştır. O/C oranlarına bakıldığında katalizör varlığında hafif biyo-yağın ve biyo-çarın oksijen içeriğinin azaldığı görülmektedir. H/C oranlarından katalizörün aromatikliği biyo-yağlarda azalttığı, biyo-çarda ise artırdığı anlaşılmaktadır. En yüksek ısıl değer 28,02 MJ.kg⁻¹ olarak ağır biyo-yağda gözlenmiştir. $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ katalizör olarak kullanıldığı durumda elde edilen biyo-çarın üst ısıl değeri hammaddeye göre yaklaşık % 58 oranında artış gösterirken katalizörsüz olarak elde edilen biyo-çara göre yaklaşık % 22 oranında artış göstermiştir.

GC-MS analizi 300°C’de sarıçam talaşından katalizör varlığında ve yokluğunda elde edilen biyo-yağların bileşimini belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Hafif biyo-yağlara ait toplam iyon kromatogramları Şekil 4.21’de, ağır biyo-yağlara ait toplam iyon kromatogramları ise Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Kromatogramlara bakıldığında katalizör kullanımının etkisi açıkça görülmektedir. Furfural ve türevlerinin bazik hidrotermal koşullarda termal olarak kararsız oldukları ve bu ürünlerin selülozun bozunması sonucu oluşan asit katalizli dehidrasyon ürünleri oldukları bilinmektedir (Tekin and Karagöz, 2013). Furfural, 5-metilfurfural, 5-(hidroksimetil)furfural, vanilin gibi bileşikler katalizörsüz olarak elde edilen hafif

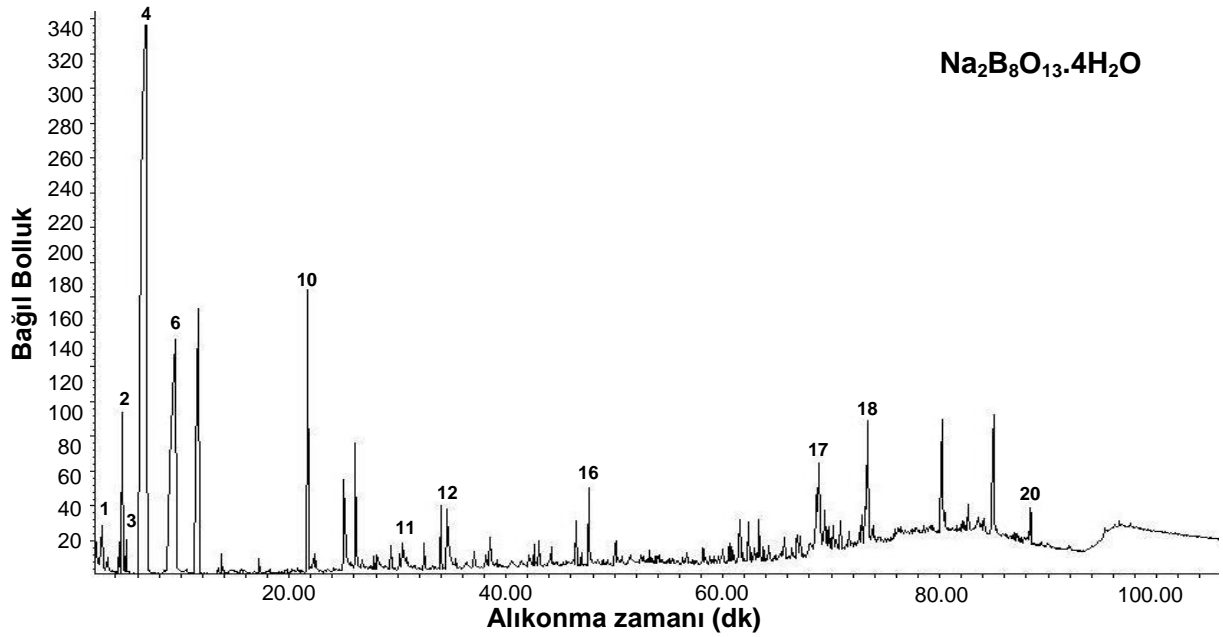
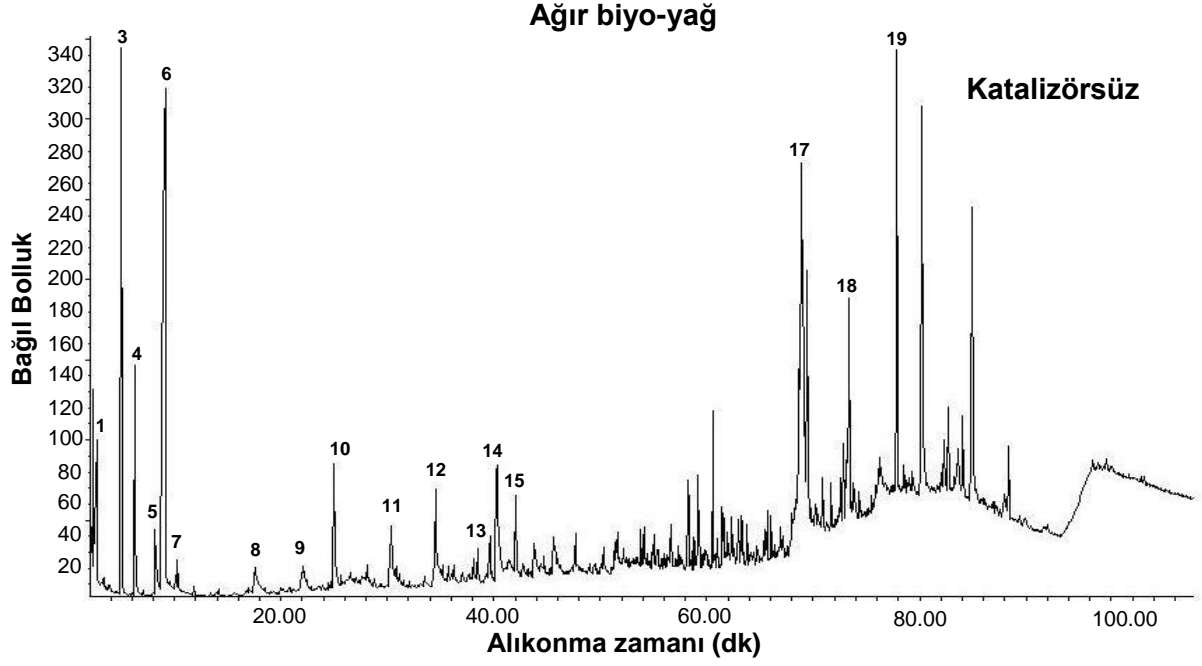
biyo-yağda gözlenirken katalizör kullanımı sonucunda fenolik bileşiklerin miktarı artmıştır. Fenolik bileşikler çoğunlukla biyokütle yapısında bulunan lignininin α - ve β -alkil aril eter bağlarının kopması sonucu ve selülozun bozunmasından oluşmaktadır (Roman et al., 2012). Katalizör kullanılarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen hafif biyo-yağın içeriğinde en yüksek bağıl miktara sahip bileşikler sırasıyla fenol, 2-metoksifenol, 1,2-benzendiol, 2-hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on, 3-etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on ve 4-etil-2-metoksifenol olmuştur. Ayrıca hafif biyo-yağdaki 1,2-benzendiol bileşiğinin bağıl miktarı katalizör kullanımıyla birlikte iki kat kadar artmıştır. Ağır biyo-yağın kromatogramı incelendiğinde 4-metil-3-penten-2-on (mesitil oksit) bileşiği temel ürün olarak elde edilmiştir. Katalizörsüz olarak elde edilen ağır biyo-yağda da bu bileşik bulunmasına rağmen katalizör kullanımı ile miktarı önemli ölçüde artırılmıştır. 4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon bileşiğinin bağıl miktarı hem katalizörsüz hem de katalizörlü deneyde fazladır. Katalizörsüz olarak elde edilen biyo-yağın içeriğinde vanilin, toluen, 4-hidroksi-4-metil-2-pentanon, (Z,Z)-9,12-oktadekadienoik asit ve (E)-9-oktadekanoik asit miktarları fazla iken katalizör kullanımı sonucunda ağırlıklı olarak keton türevleri elde edilmiştir. Ayrıca 2-metoksifenol, 2-metoksi-4-metilfenol, 4-etil-2-metoksifenol gibi fenolik bileşikler elde edilmiştir.

$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'in katalizör olarak kullanılması sonucu hafif biyo-yağlarda yüksek miktarda elde edilen fenolik bileşikler birçok endüstriyel ortamda kullanım alanı bulmaktadır. Özellikle plastiklerin, boyaların, ilaç ve antioksidan maddelerin üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılır (Jáuregui and Galceran, 2001). Ağır biyo-yağların içeriğinde yüksek miktarda bulunan 4-metil-3-penten-2-on (mesitil oksit) ve hem keton hem de alkol karakterine sahip 4-hidroksi-4-metil-2-pentanon (diaseton alkol) çözücü olarak kullanılabilmelerinin yanı sıra boya, mürekkep, yapıştırıcı, yüzey kaplamaları ve antibiyotik üretimi gibi önemli kullanım alanı olan metil izobütil keton üretiminde de kullanılmaktadır. Metil izobütil keton sentezi üç adımda gerçekleşir: Asetonun aldol kondensasyonu ile diaseton alkol üretilirken diaseton alkolün dehidrasyonu ile su ve mesitil oksit üretilir. Son olarak mesitil oksitteki olefin bağı, α,β -doymamış keton, metil izobütil keton üretmek için seçici hidrojenlenir (O'Keefe et al., 2010). Biyo-yağlardan elde edilen mesitil oksit ve diaseton alkol, metil izobütil keton sentezindeki ara ürünlerdir.



Şekil 4.21. Katalizörsüz ve disodyum oktaborat tetrahidrat (Na₂B₈O₁₃.4H₂O) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen hafif biyo-yağların GC-MS spektrumları.

1)Asetik asit, 2)4-Metil-3-penten-2-on, 3)Furfural, 4)2-Metil-2-siklopenten-1-on, 5)1-(2-Furanil)etanon, 6)2,5-Hekzandion, 7)5-Metilfurfural, 8)Fenol, 9)2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on, 10)3,4-Dimetil-2-hidroksisiklopent-2-en-1-on, 11)2-Metoksifenol, 12)3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on, 13)Borneol, 14)2-Metoksi-4-metilfenol, 15)1,2-Benzendiol, 16)5-(Hidroksimetil)furfural, 17)4-Etil-2-metoksifenol, 18)4-Metil-1,2-benzendiol, 19)3-Hidroksibenzaldehit, 20)Öjenol, 21)2-Metoksi-4-propilfenol, 22)2-Metil-1,4-benzendiol, 23)Vanilin, 24)1-(3-hidroksifenil)etanon, 25)1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)etanon, 26)Bütillenmiş hidroksitoluen, 27)(E,E)-9,12-Oktadekadienoik asit, metil ester, 28)(E)-9-Oktadekenoik asit

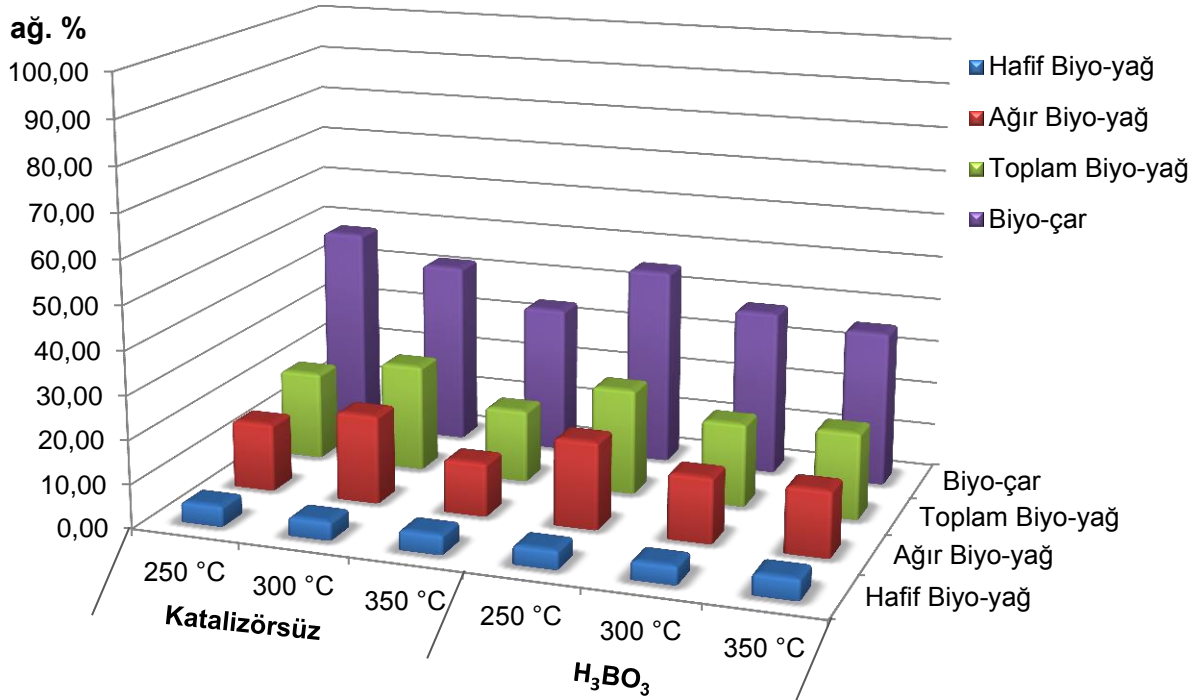


Şekil 4.22. Katalizörsüz ve disodyum oktaborat tetrahidrat (Na₂B₈O₁₃·4H₂O) katalizörü varlıkta 300°C'de elde edilen ağır biyo-yağların GC-MS spektrumları.

1)Asetik asit, 2)4-Metil-4-penten-2-on, 3)Toluen, 4)4-Metil-3-penten-2-on, 5)Furfural, 6)4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon, 7)p-Ksilen, 8)5-Metilfurfural, 9)2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on, 10)2-Metoksifenol, 11)2-Metoksi-4-metilfenol, 12)4-Etil-2-metoksifenol, 13)2-Metoksi-4-propilfenol, 14)Vanilin, 15)2-Metoksi-4-(1-propenil)fenol, 16)1,2,3,4-Tetrahidro-6,7-dimetilnaftalen, 17)(Z,Z)-9,12-Oktadekadienoik asit, 18)Metil dehidroabietat, 19)Bis(2-etilheksil) ftalat, 20)Stigmastan-3,5-dien

4.3.3.5. Borik Asitin Etkisi

Sarıçam talaşından 250, 300 ve 350°C sıcaklıklarda katalizörsüz ve ağ. % 10 borik asit (H_3BO_3) katalizörü kullanılması durumunda elde edilen ürünlerin verimleri Şekil 4.23.'de gösterilmiştir. $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$, $NaBO_3 \cdot H_2O$ ve $Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$ 'ın katalizör olarak kullanılması durumunda en yüksek toplam biyo-yağ verimi 300°C'de elde edilirken H_3BO_3 ile 250°C'de elde edilmiştir. Ürün dağılımı incelendiğinde eğilimin farklı olduğu, sıcaklığın 250°C'den 300°C'ye çıkarılmasıyla elde edilen biyo-yağ miktarında azalma olduğu görülmüştür. 250°C'de elde edilen toplam biyo-yağ miktarı % 24,2 iken 300°C'de azalarak % 19,1 değerini almıştır. $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$, $NaBO_3 \cdot H_2O$ ve $Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$ katalizörleriyle 300°C'de elde edilen toplam biyo-yağ miktarı ise % 39,0; 40,2 ve 34,9'dur. H_3BO_3 'ün asidik karakterinin biyokütle bileşenlerinin hidrotermal ortam içinde bozunma davranışını etkilediği düşünülebilir. Biyo-çar miktarları incelendiğinde, katalizörsüz deneylerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla birlikte azaldığı görülmektedir. En yüksek biyo-çar miktarı % 45,2 olarak 250°C'de gerçekleştirilen deneyden elde edilmiştir.



Şekil 4.23. Sarıçam talaşından ağ. % 10 borik asit (H_3BO_3) katalizörü kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerle karşılaştırması.

Çizelge 4.10. Sarıçam talaşının 300°C'de borik asit (H₃BO₃) katalizörü varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ürünlerin elementel analizi.

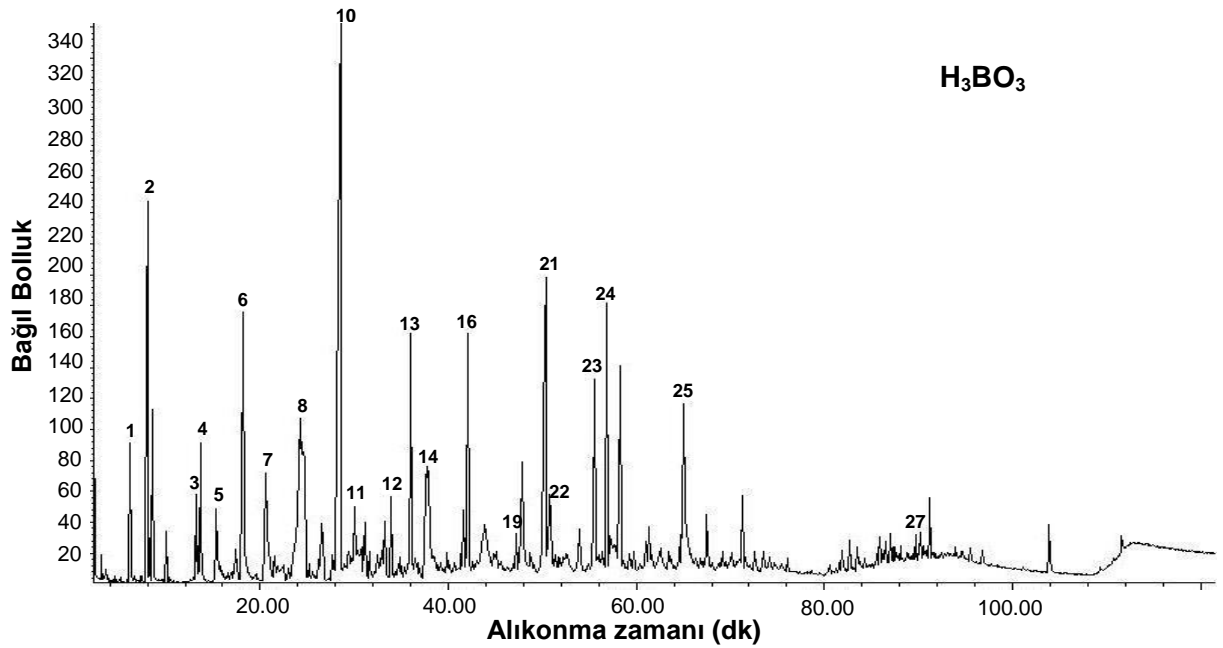
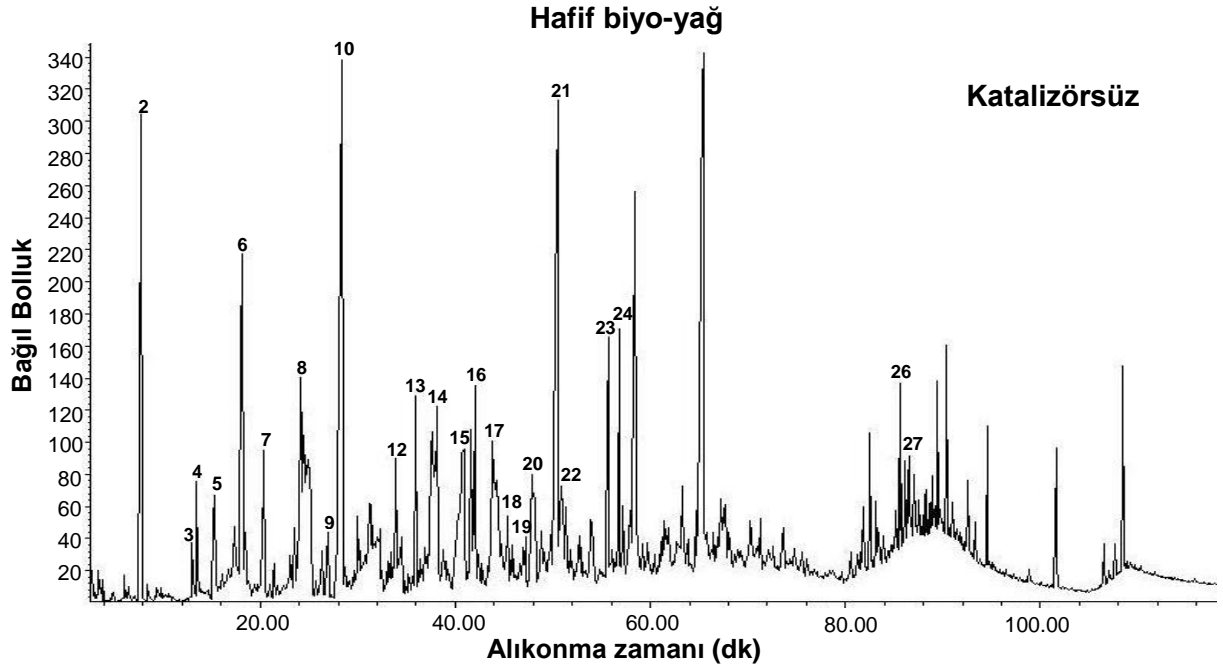
Ürün Tipi	Katalizör	% C	% H	% O ^a	H/C	O/C	ÜİD (MJ/kg)
Hammadde	-	48,33	6,49	45,18	1,61	0,70	17,54
Hafif Biyo-yağ	-	60,05	6,08	33,87	1,21	0,42	22,93
Hafif Biyo-yağ	H ₃ BO ₃	61,55	5,84	32,61	1,14	0,40	23,32
Ağır Biyo-yağ	-	66,59	6,57	26,84	1,18	0,30	27,10
Ağır Biyo-yağ	H ₃ BO ₃	66,31	6,84	26,86	1,24	0,30	27,38
Biyo-çar	-	60,24	5,94	33,82	1,18	0,42	22,81
Biyo-çar	H ₃ BO ₃	71,49	5,45	23,06	0,91	0,24	27,83

^a farktan

Çizelge 4.10'da sarıçam talaşının ağ. %10 H₃BO₃ katalizörü varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ürünlerin elementel bileşimleri verilmiştir. Biyo-yağların O/C oranları birbirlerine yakın değerlerde iken bu oran H₃BO₃ kullanımı sonucu biyo-çarda azalmıştır. Ayrıca H₃BO₃ kullanımının biyo-yağların ısı değerine etkisi yok denecek kadar azken biyo-çarın ısı değerini artırmıştır. En yüksek ısı değer 27,83 MJ.kg⁻¹ olarak ağır biyo-yağda gözlenmiştir. Hafif biyo-yağ ve biyo-çarın ısı değerleri ise sırasıyla 23,32 ve 27,83 MJ.kg⁻¹ olarak bulunmuştur. H/C oranlarına bakıldığında H₃BO₃'ün ağır biyo-yağda aromatik içeriği azalttığı, hafif biyo-yağ ve biyo-çarda ise aromatik içeriği artırdığı söylenebilir.

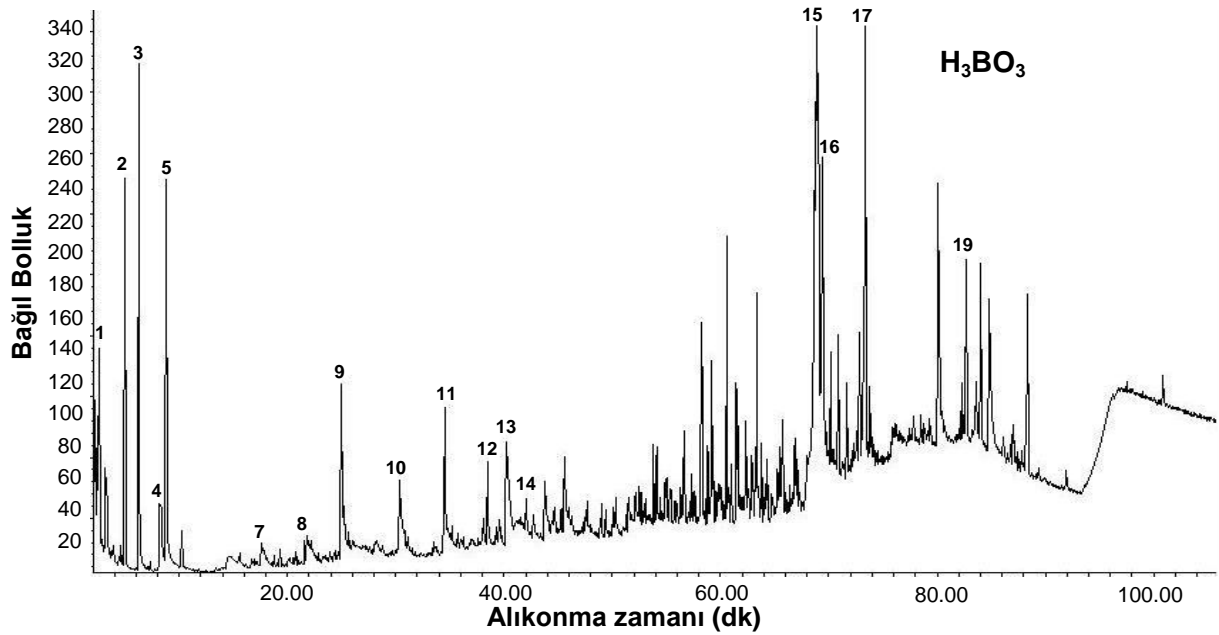
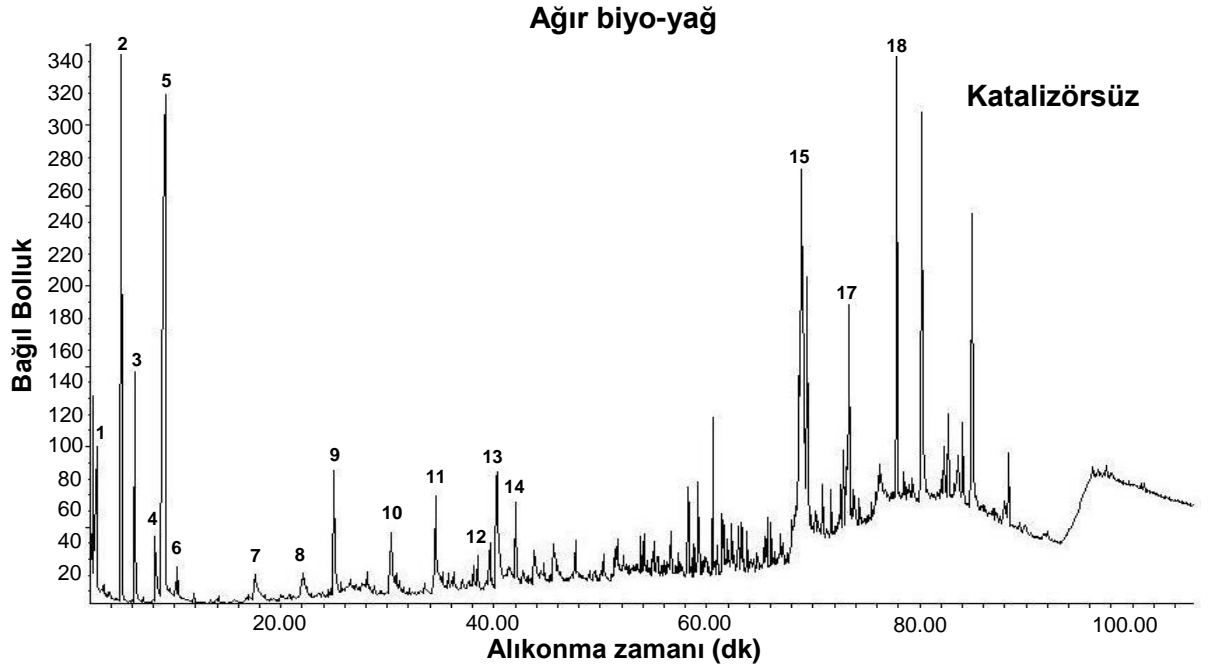
Hafif ve ağır biyo-yağların içeriğindeki bileşikler sırasıyla Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'deki kromatogramlarda gösterilmiştir. Furfural, 5-metilfurfural ve 1,2-benzendiol bileşikleri hem katalizörsüz hem de katalizör varlığında elde edilen hafif biyo-yağlarda bulunurken; katalizörlü deneydeki bağıl miktarları daha fazladır. H₃BO₃ kullanımı sonucunda hafif biyo-yağ içeriğindeki fenolik bileşiklerin miktarı artmıştır. Ağır biyo-yağın kromatogramı incelendiğinde katalizörsüz deneyde benzer bileşikler elde edildiği görülmektedir. 4-hidroksi-4-metil-2-pentanon bileşiğinin bağıl miktarı azalırken, toluen, 4-metil-3-penten-2-on, 2-metoksifenol, (Z,Z)-9,12-oktadekadienoik asit, (E)-9-oktadekenoik asit ve metil dehidroabietat bileşiklerinin hem katalizörsüz hem de katalizörlü deneylerde miktarları fazladır.

Biyokütlenin hidrotermal dönüşümü sonucu elde edilen oksijen içeriği yüksek çok çeşitli hidrokarbonlar, enerji içeriği yüksek olduğundan doğrudan yakıt olarak ya da değerli kimyasalların eldesinde kullanılabilir (Amen-Chen et al., 2001).



Şekil 4.24. Katalizörsüz ve borik asit (H₃BO₃) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen hafif biyo-yağların GC-MS spektrumları.

1)4-Metil-3-penten-2-on, 2)Furfural, 3)2-Metil-2-siklopenten-1-on, 4)1-(2-Furanil)etanon, 5)2,5-Hekzandion, 6)5-Metilfurfural, 7)Fenol, 8)2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on, 9)3,4-Dimetil-2-hidroksisiklopent-2-en-1-on, 10)2-Metoksifenol, 11)(1R-endo)-1,3,3-Trimetilbisiklo[2.2.1]heptan-2-ol, 12)Borneol, 13)2-Metoksi-4-metilfenol, 14)1,2-Benzendiol, 15)5-(Hidroksimetil)furfural, 16)4-Etil-2-metoksifenol, 17)4-Metil-1,2-benzendiol, 18)3-Hidroksibenzenaldehyt, 19)Öjenol, 20)2-Metil-1,4-benzendiol, 21)Vanilin, 22)1-(3-Hidroksifenil)etanon, 23)1-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)etanon, 24)Bütillenmiş hidroksitoluen, 25)4-Hidroksi-3-metoksibenzenasetik asit, 26)(E,E)-9,12-Oktadekadienoik asit, metil ester, 27)(E)-9-Oktadekenoik asit



Şekil 4.25. Katalizörsüz ve borik asit (H₃BO₃) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen ağır biyo-yağların GC-MS spektrumları.

1)Asetik asit, 2)Toluen, 3)4-Metil-3-penten-2-on, 4)Furfural, 5)4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon, 6)p-Ksilen, 7)5-Metilfurfural, 8)2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on, 9)2-Metoksifenol, 10)2-Metoksi-4-metilfenol, 11)4-Etil-2-metoksifenol, 12)2-Metoksi-4-propilfenol, 13)Vanilin, 14)2-Metoksi-4-(1-propenil)fenol, 15)(Z,Z)-9,12-Oktadekadienoik asit, 16)4'-Metoksi-2-hidroksistilben, 17)Metil dehidroabietat, 18)Bis(2-etilhekzil) ftalat, 19)(E)-4-(2,2,6-trimetil-7-okzabisiklo[4.1.0]hept-1-il)-3-penten-2-on

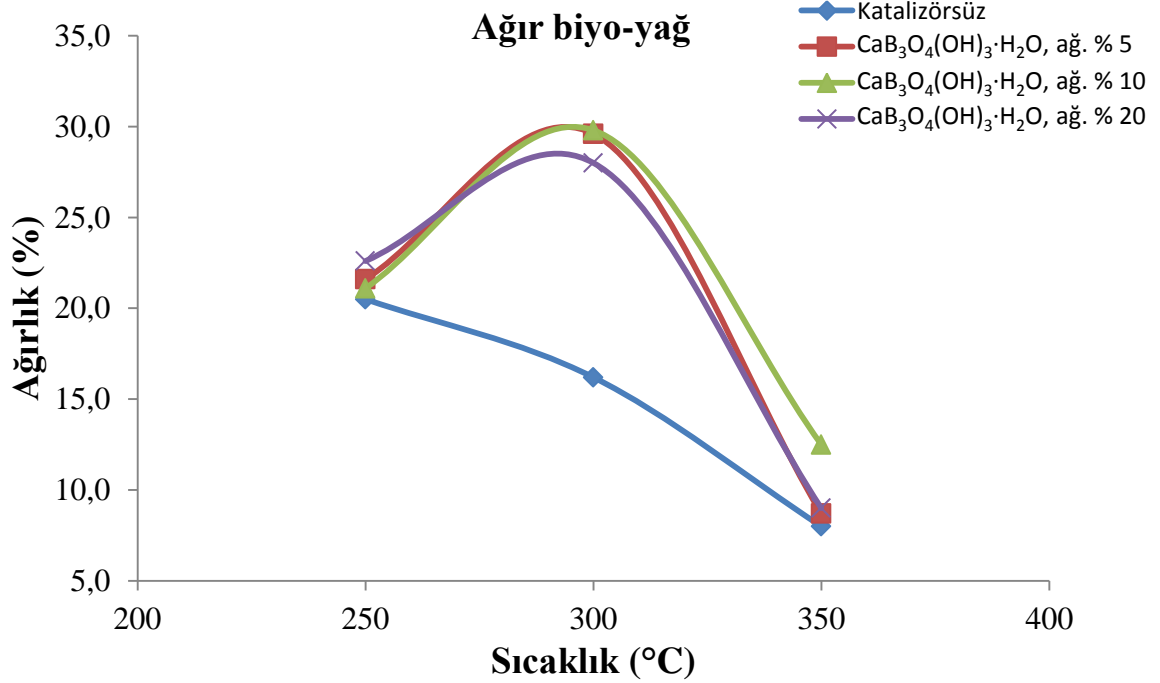
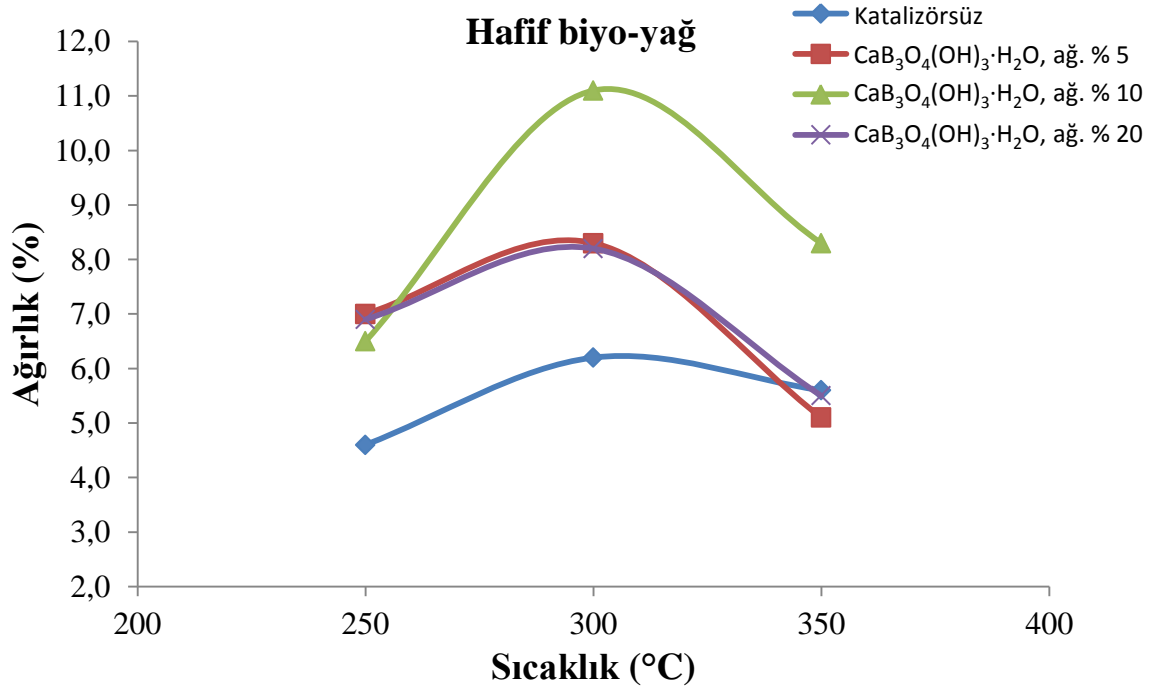
4.3.4. Doğu Kayını Talaşının Hidrotermal Dönüşümü

4.3.4.1. Kolemanitin Etkisi

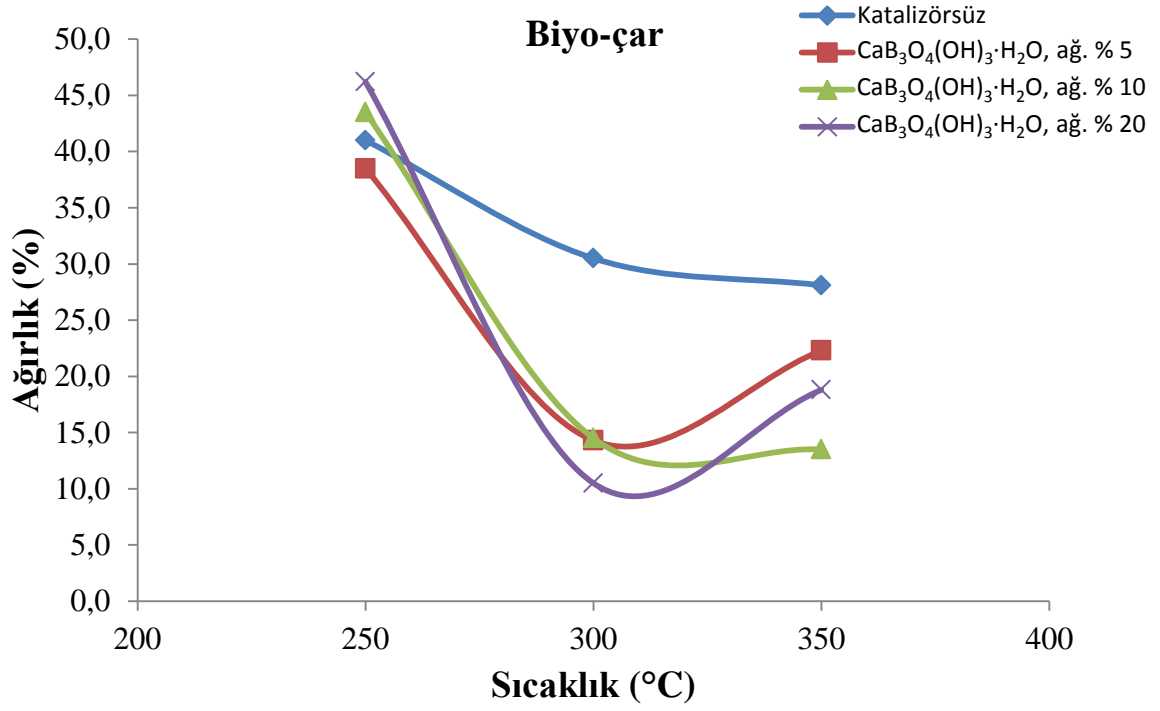
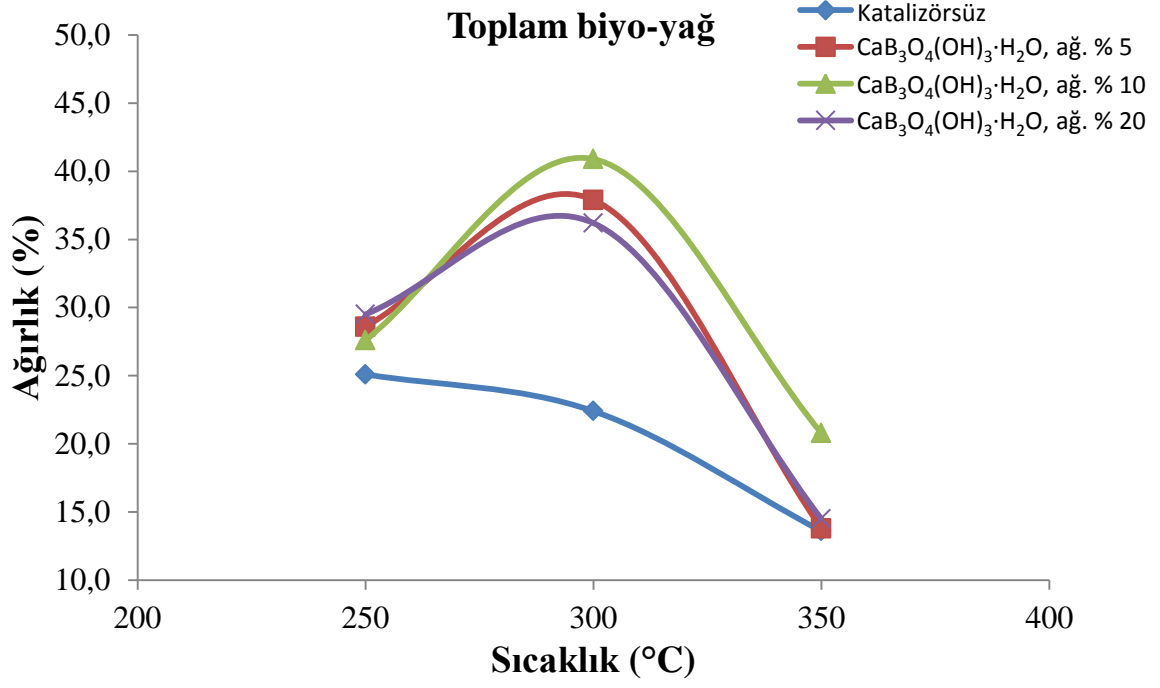
Kolemanitin hidrotermal işlemdeki katalitik etkisi doğu kayını talaşlarının biyokütle kaynağı olarak kullanılmasıyla da incelenmiştir. Deneyler ayrıca katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiş olup kolemanit katalizörü varlığında elde edilen sonuçlar katalizörsüz olarak elde edilenlerle kıyaslanarak verilmiştir.

250, 300, 350°C sıcaklıklarda, katalizörsüz ve ağ. % 5, 10 ve 20 oranlarında kolemanit katalizörü varlığında elde edilen ürün dağılımı Şekil 4.26'da gösterilmiştir. Sarıçam talaşlarında olduğu gibi doğu kayını talaşlarında da hem sıcaklık hem de kolemanit katalizörünün kullanımı ürün dağılımını önemli ölçüde etkilemiştir. Kolemanit katalizörü varlığında elde edilen biyo-yağ miktarları katalizörsüz olarak elde edilenlerden daha fazladır. Sarıçam talaşında olduğu gibi en yüksek toplam biyo-yağ miktarı 300°C'de ağ. % 10 kolemanit varlığında elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta katalizör miktarının ağ. % 5'den % 10'a çıkması toplam biyo-yağ miktarını artırırken, % 10'dan % 20'ye çıkması toplam biyo-yağ miktarı azaltmıştır. Biyo-yağ miktarlarının en yüksek olduğu 300°C'de elde edilen biyo-ar miktarları katalizörsüz deneyden daha düşüktür. Katalizör kullanımı biyo-ar verimini azaltmıştır.

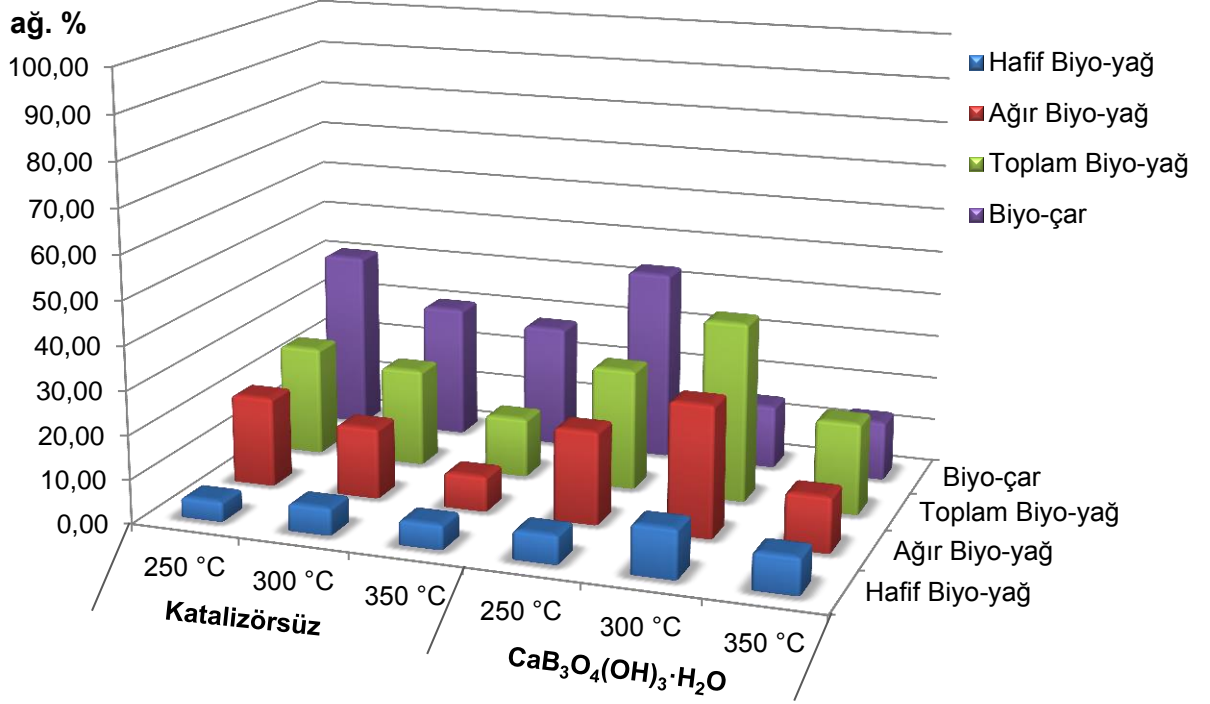
Doğu kayını talaşından ağ. % 10 kolemanit katalizörü kullanılmasıyla elde edilen tüm ürünlerin katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerle karşılaştırılması Şekil 4.27'de gösterilmiştir. Kolemanitin kullanılmadığu deneylerde en yüksek toplam biyo-yağ 250°C'de elde edilmiştir (ağ. % 25,1). Biyokütleden 300°C'de katalizörsüz olarak elde edilen hafif biyo-yağ, ağır biyo-yağ, toplam biyo-yağ ve biyo-ar miktarları sırasıyla % 6,2; 16,2; 22,4 ve 30,5, iken ağ. % 10 kolemanit kullanılmasıyla sırasıyla % 11,1; 29,8; 40,9 ve 14,5 olmuştur. Sıcaklık 250°C'den 300°C'ye çıktığında toplam biyo-yağ miktarı artarken biyo-ar miktarı azalmıştır. Sıcaklığın 300°C'den 350°C'ye çıkmasında ise toplam biyo-yağ ve biyo-ar miktarı azalmıştır. Bu durum biyo-yağ ve biyo-arların gaz ürünlere dönüşmesi sonucu meydana gelmiştir. Bor katalizörlerinin etkisinin ortaya koyulabilmesi açısından biyo-yağ verimi esas alındığından gaz ürünlerle ilgilenilmemiştir. Oluşması muhtemel gazlar başlıca CO₂, CO ve diğer gazlardır (C₁-C₄ ve eser miktarda H₂).



Şekil 4.26. Doğu kayını talaşından katalizörsüz ve ağı. % 5, 10, ve 20 oranlarında kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında elde edilen ürünlerin dağılımı.



Şekil 4.26. (Devam ediyor)



Şekil 4.27. Doğu kayını talaşından ağ. % 10 kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) katalizörü kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerle karşılaştırması.

Doğu kayını talaşının 300°C 'de hidrotermal dönüşümünden elde edilen ürünlerin elementel analizi ve üst ısıl değerleri Çizelge 4.11'de verilmiştir. Ürünlerin karbon içeriği hammaddenin karbon içeriğinden daha fazla iken oksijen içerikleri daha düşüktür. Katalizörlü ve katalizörsüz deneylerin karbon içerikleri birbirlerine çok yakın iken oksijen içeriği ağır biyo-yağ ve biyoçarda kolemanit kullanımı ile azalmıştır. Hammadde için O/C oranı 0,83 olarak hesaplanmıştır. Kolemanitin katalizör olarak kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin O/C oranları 0,48-0,39 aralığında değişmektedir. Biyoyağlardan hafif-biyoyağın H/C oranı katalizörsüz olandan daha yüksek bir değere sahipken ağır biyo-yağın H/C oranı daha düşük bir değere sahiptir. Bu durum bize kolemanit varlığında elde edilen hafif biyo-yağın daha az aromatik içeriğe sahip olduğunu, ağır biyo-yağın ise aromatik içeriğinin arttığını göstermektedir. Hafif biyo-yağ, ağır biyo-yağ ve biyo-çarın üst ısıl değerleri hammaddeden daha fazladır ancak katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerle kıyaslandığında kolemanitin bu ürünler üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı söylenebilir. En yüksek üst ısıl değer kolemanit varlığında elde edilen

ağır biyo-yağa ait olduğu görülmektedir. Sariğam talaşlarının biyokütle kaynağı olarak kullanıldığı durumda da en yüksek üst ısıl değer ağır biyo-yağda gözlenmiştir. Ancak doğu kayını talaşı için bu değer 25,21 MJ/kg iken sariğam talaşı için 28,37 MJ/kg'dır. Üst ısıl değerdeki bu farklılık biyokütle kaynaklarının farklı olmasıyla birlikte biyokütle bileşenlerinin ve dolayısıyla hidrotermal işlem sonrası oluşan ürünlerin tür ve miktarlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.11. Doğu kayını talaşının 300°C'de kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ürünlerin elementel analizi.

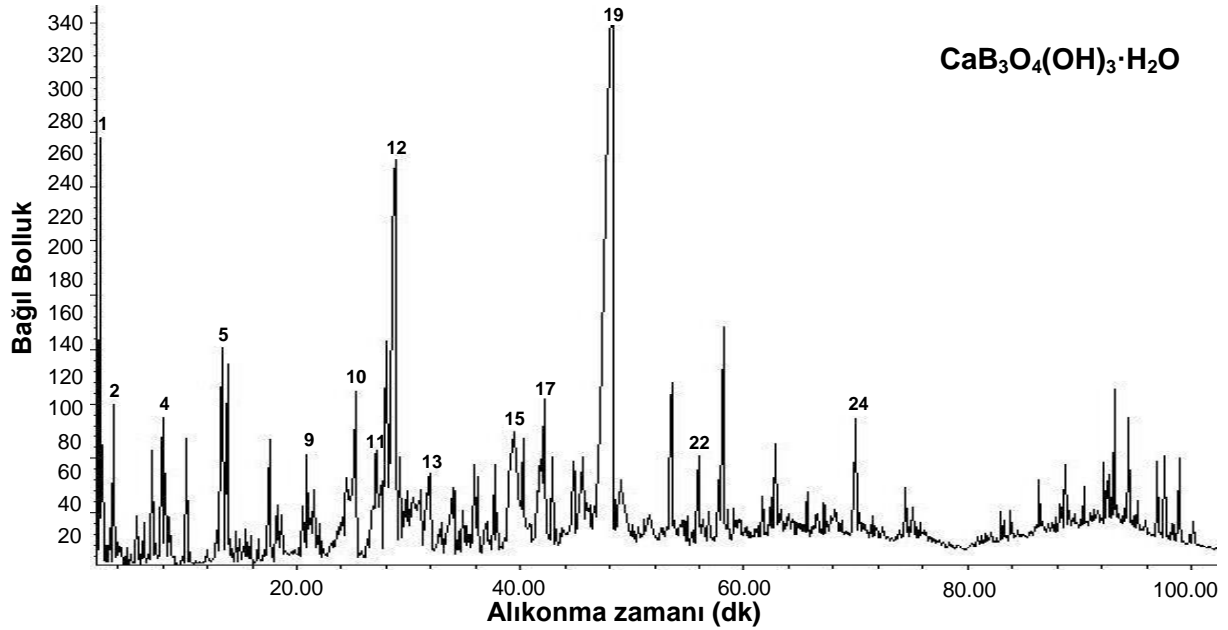
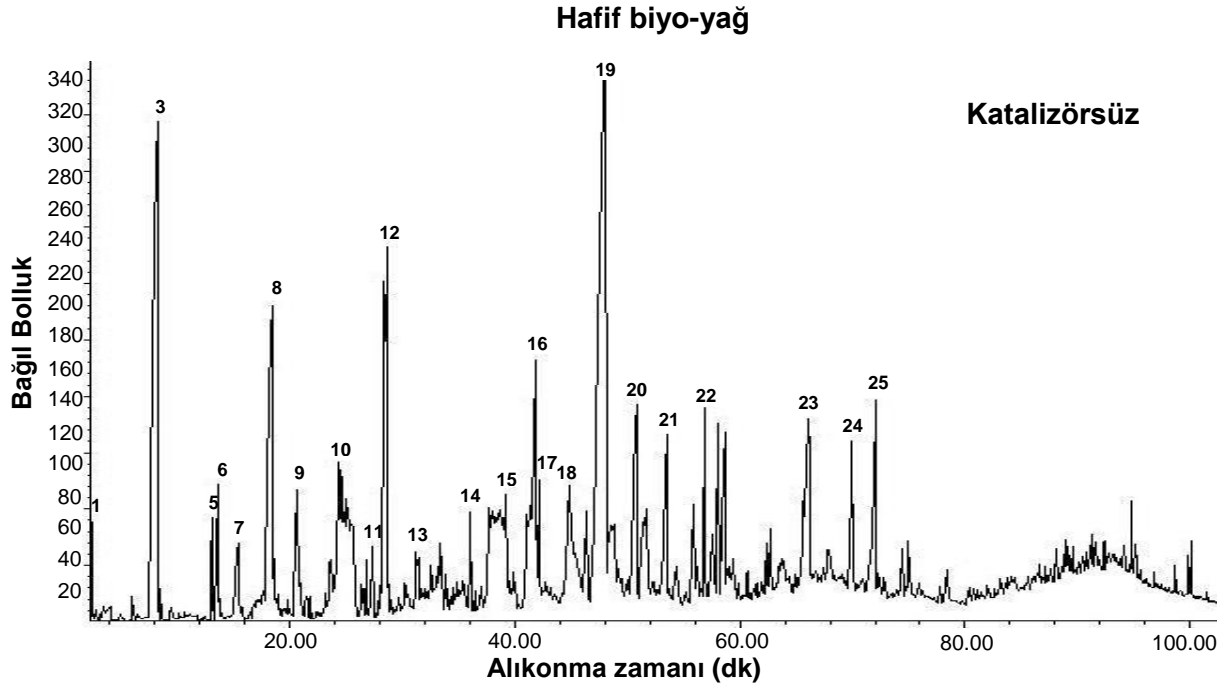
rn Tipi	Katalizr	% C	% H	% O ^a	H/C	O/C	İD (MJ/kg)
Hammadde	-	44,68	6,08	49,24	1,63	0,83	14,99
Hafif Biyo-yağ	-	60,09	6,02	33,89	1,20	0,42	22,86
Hafif Biyo-yağ	$\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	59,64	6,63	36,43	1,40	0,48	21,21
Ağır Biyo-yağ	-	60,12	6,96	32,92	1,39	0,41	24,38
Ağır Biyo-yağ	$\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	62,49	6,71	30,80	1,29	0,37	25,21
Biyo-ıar	-	61,30	4,94	33,77	0,97	0,41	21,74
Biyo-ıar	$\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	62,38	5,15	32,47	0,99	0,39	22,64

^a farktan

Doğu kayını talaşından 300°C'de katalizörsüz ve ağ. % 10 $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ katalizörü kullanılarak elde edilen hafif biyo-yağ ve ağır biyo-yağ iğerindeki bileşiklerin aydınlatılması için GC-MS analizi gerıekleştirilmiştir. şekil 4.28 ve 4.29'da biyo-yağlara ait toplam iyon kromatogramları gösterilmiştir. Kromatogramda en az % 80 eşleşme sağlayan temel pikler numaralandırılıp bu piklere karşılık gelen bileşikler belirtilmiştir. Ancak bağıl alanı küçük piklerin karşılıkları gösterilememiştir. Elde edilen biyo-yağların iğerii sariğam talaşlarından elde edilenlere benzerlik göstermektedir. Sariğam talaşlarında olduğu gibi doğu kayını talaşlarından elde edilen hafif biyo-yağlarda furfural ve 5-metil-furfural katalizörsüz deneylerde gözlenirken kolemanit katalizörü varlığında gözlenmemiştir. Bu bileşiklerin bağıl miktarları doğu kayını talaşlarında daha yüksektir. $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ katalizörü varlığında elde edilen hafif biyo-yağlarda 2,6-dimetoksifenol, 2-metoksifenol ve 1,2-benzendiol ne ııkan bileşiklerdir. 2,6-dimetoksifenol sariğam talaşlarından elde edilen hafif biyo-yağlarda gözlenmezken kayın talaşında bağıl miktarı diğer bileşiklerden daha fazladır. $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

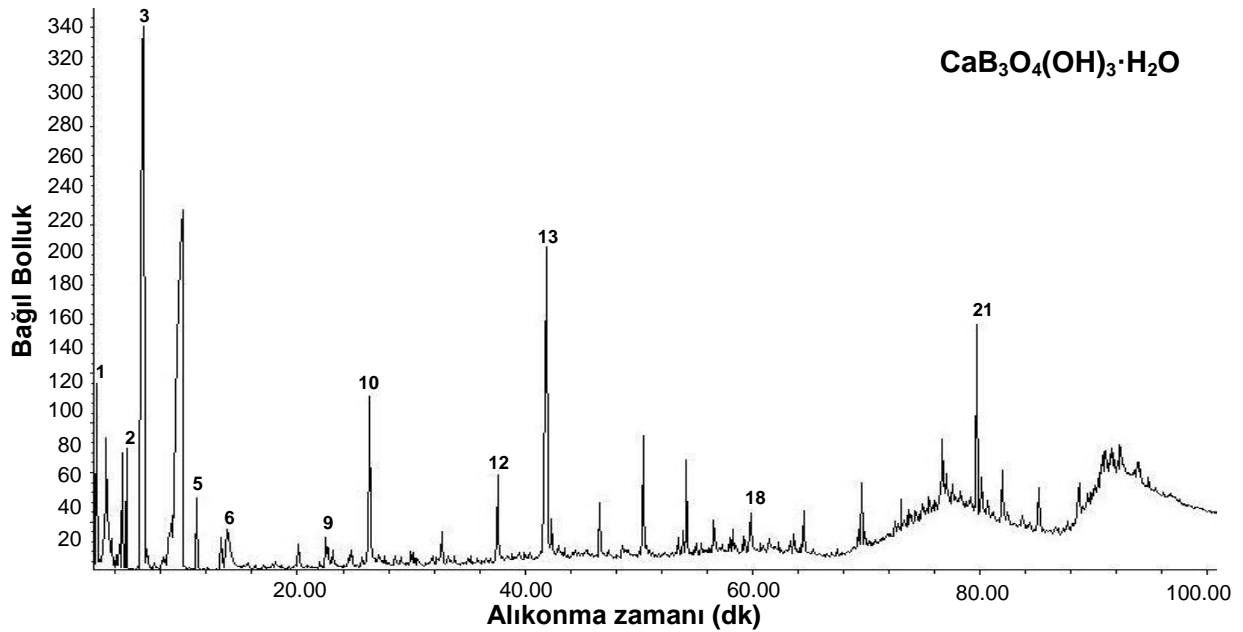
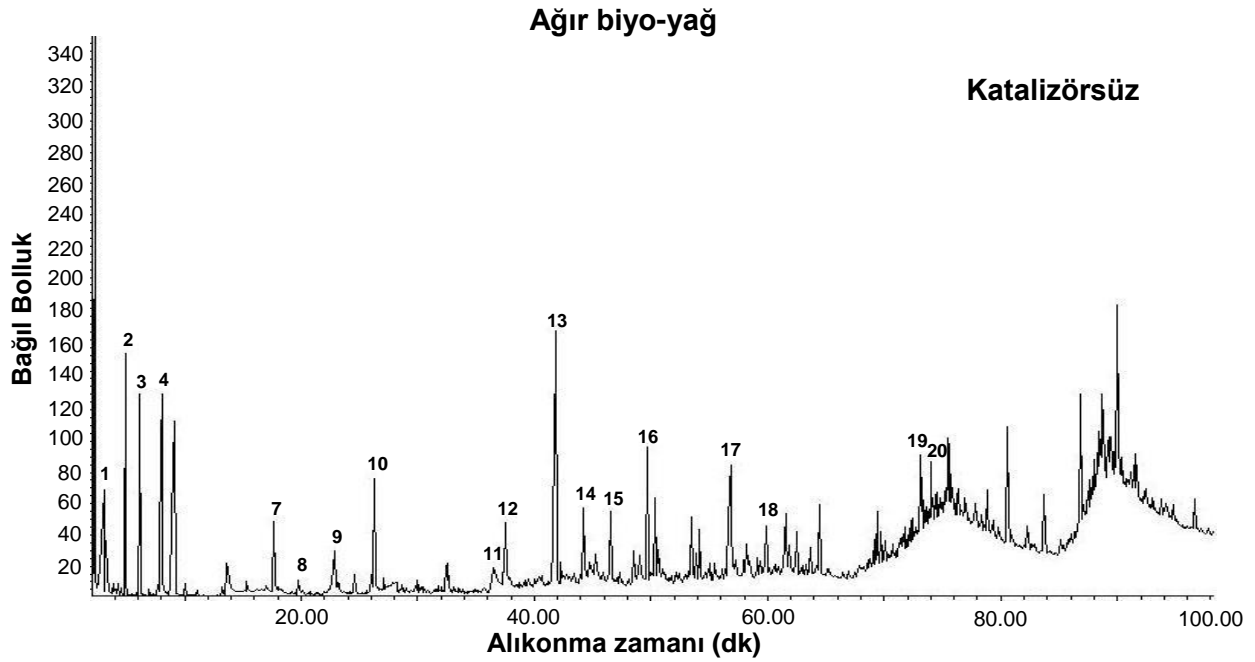
katalizörü varlığında elde edilen ağır biyo-yağ içeriğindeki temel bileşik sarıçam talaşında olduğu gibi 4-metil-3-penten-2-on olmuştur. 2-metoksifenol, 2,6-dimetoksifenol öne çıkan diğer bileşiklerdir. Ayrıca endüstride plastikleştirici olarak önemli bir kullanım alanı olan bis(2-etilhekzil) ftalat bileşiği katalizörsüz ortamda gözlenmezken $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'in katalizör olarak kullanılmasıyla elde edilmiştir.

Çizelge 4.12'de hafif biyo-yağların, Çizelge 4.13'de ise ağır biyo-yağların GC-MS analizi sonucu gözlenen bileşikler tablo halinde verilmiştir. Tablolarda da kromatogramlarda olduğu gibi en az % 80 eşleşme sağlanan bileşikler gösterilmiştir. Pik alanı (toplam alan yüzdesi) aydınlatılan bileşiklerin bağıl miktarlarını vermektedir.



Şekil 4.28. Katalizörsüz ve kolemanit (CaB₃O₄(OH)₃·H₂O) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen hafif biyo-yağların GC-MS spektrumları.

1)Asetik asit, 2)Propanoik asit, etil ester 3)Furfural, 4)2-Siklopenten-1-on 5)2-Metil-2-siklopenten-1-on, 6)1-(2-Furanil)etanon, 7)2,5-Hekzandion, 8)5-Metilfurfural, 9)Fenol, 10) 2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on 11) 2-Metilfenol, 12)2-Metoksifenol, 13)3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on, 14)3,4-Dimetilfenol, 15)1,2-Benzendiol, 16) 5-(Hidroksimetil)furfural, 17)4-Etil-2-metoksifenol, 18)4-Metil-1,2-benzendiol, 19)2,6-Dimetoksifenol, 20)Vanilin, 21)3-Hidroksi-4-metoksibenzoik asit, 22)Bütillenmiş hidroksitoluen, 23)4-Hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehit, 24)1-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)etanon, 25)1-(2,4,6-Trihidroksifenil)-2-pentanon



Şekil 4.29. Katalizörsüz ve kolemanit (CaB₃O₄(OH)₃·H₂O) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen ağır biyo-yağların GC-MS spektrumları.

1)Asetik asit, 2)Toluen, 3)4-Metil-3-penten-2-on, 4)Furfural, 5)2-Metil-2-siklopenten-1-on 6)2-Bütoksietanol 7)5-Metilfurfural, 8)Fenol 9)2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on, 10)2-Metoksifenol, 11)5-(Hidroksimetil)furfural 12)4-Etil-2-metoksifenol, 13)2,6-Dimetoksifenol, 14)Vanilin, 15)3-Hidroksi-4-metoksibenzoik asit, 16)2,4-Bis(1,1-dimetiletil)fenol, 17)4-Hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehit, 18)1-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)etanon 19)(E)-9-Oktadekadienoik asit, 20)2,4,5,7-Tetrametilfenantren, 21)Bis(2-etilheksil) ftalat

Çizelge 4.12. Doğu kayını talaşının 300°C'de kolemanit varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen hafif biyo-yağın GC-MS analizi.

R.T. (dk)	Eşleşme (%)	Bileşik Adı	Pik Alanı (%)	
			Termal	CaB ₃ O ₄ (OH) ₃ ·H ₂ O
2,37	87	2-Metilfuran		0,06
2,84	94	Benzen		0,01
2,95	90	Asetik asit	0,15	0,68
3,13	92	3,4-Dihidro-2H-piran	0,01	
3,61	80	Propanoik acid, etil ester		0,27
4,78	90	2-Metilpropanoik asit, etil ester		0,03
6,03	91	4-Metil-3-penten-2-on		0,04
8,25	91	Furfural	7,95	
8,30	87	2-Siklopenten-1-on		1,06
9,52	83	(E)-6,10-Dimetil- 5,9-dodekadien-2-on	0,05	
13,09	91	2-Metil-2-siklopenten-1-on	0,51	1,90
13,61	91	1-(2-Furanyl)etanon	0,63	
15,07	90	2-Sikloheksen-1-on	0,11	0,10
15,44	87	2,5-Hekzandion	0,78	0,23
18,47	94	5-Metilfurfural	4,38	
18,56	91	3-Metil-2-siklopenten-1-on	0,49	0,46
20,70	91	Fenol	1,32	0,52
20,90	90	2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on		0,58
21,47	87	2,5-Dihidro-3,5-dimetil-2-furanon	0,18	
21,87	86	1-(2-Furanyl)-1-propanon	0,07	
23,15	94	3,4-Dimetil-2-siklopenten-1-on	0,15	
24,94	90	2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on	3,33	2,80
26,77	94	4-Okzopentanoik asit, etil ester		0,72
26,78	95	2-Metilfenol	0,28	1,18
27,34	90	3,4-Dimetil-2-hidroksisiklopent-2-en-1-on	0,52	0,88
27,64	81	3-Etil-2-siklopenten-1-on		
28,43	95	2-Metoksifenol	5,33	6,80
28,91	92	2,3,4-Trimetil-2-siklopenten-1-on		0,20
31,25	96	3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on	0,84	1,51
32,83	81	4-Okzopentanoik asit	1,12	
33,85	95	2,3-Dihidroksibenzaldehit	0,20	
35,26	93	3-Etilfenol		0,19
35,65	86	2,3-Dimetilfenol		0,08
35,92	86	Bütandioik asit, dietil ester		0,61
36,06	95	2-Metoksi-4-metilfenol	0,45	0,49
36,48	94	3,4-Dimetilfenol	0,09	
37,93	90	2-Hidroksi-3-propil-2-siklopenten-1-on		0,31
38,05	90	1,2-Benzendiol	6,28	4,64
41,40	94	2-Metoksi-1,4-benzendiol	0,81	1,14
41,42	89	5-(Hidroksimetil)furfural	1,02	
42,14	90	4-Etil-2-metoksifenol	0,72	1,53
42,78	86	3-Metil-1,2-benzendiol	0,51	
42,91	90	Pentandioik asit, dietil ester		0,42

Çizelge 4.12. (Devam ediyor)

R.T. (dk)	Eşleşme (%)	Bileşik Adı	Pik Alanı (%)	
			Termal	CaB ₃ O ₄ (OH) ₃ ·H ₂ O
44,84	96	4-Metil-1,2-benzendiol	2,40	
46,43	96	3-Hidroksibenzaldehit	1,01	
48,04	93	2,6-Dimetoksifenol	13,45	18,16
48,17	90	2-Metil-1,4-benzendiol	1,43	1,50
48,31	81	3,5-Dihidroksitoluen	0,92	0,43
48,40	90	3,4-Dimetoksifenol		0,13
50,83	95	Vanilin	2,49	
51,46	95	1-(3-Hidroksifenil)etanon	1,20	
53,49	80	3-Hidroksi-4-metoksibenzoik asit	1,56	
55,93	93	1-(4-Hidroksi-3-metoksifenil)etanon	0,90	0,77
56,88	98	Bütillenmiş hidroksitoluen	0,82	0,15
59,46	89	3-Hidroksibenzoik asit	0,47	
61,50	81	4-(1,1-Dimetiletil)-1,2-benzendiol	0,08	
62,39	96	2,6-dimetoksi-4-(2-propenil)fenol	0,24	0,29
66,05	87	4-Hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehit	2,44	
69,98	95	1-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)etanon	1,27	1,46
70,29	96	Etil-β-(4-hidroksi-3-metoksifenil)propionat		0,20
70,87	80	1-(2,4,6-Trihidroksifenil)-2-pentanon	2,40	
81,99	91	n-Hekzadekanoik asit	0,01	
83,22	97	Hekzadekanoik asit, etil ester		0,05
88,16	96	Oktadekanoik asit		0,04
94,80	80	Bis(2-etilheksil) ftalat	0,15	
98,71	96	4,4'-Metilenbis[2,6-dimetoksi]fenol	0,12	
104,19	86	1-Hidroksi-3,5,6-trimetoksi-9H-ksanten-9-on	0,03	
110,91	94	2α-metil-5α-cholest-3-en	0,05	
Toplam			71,72	52,62

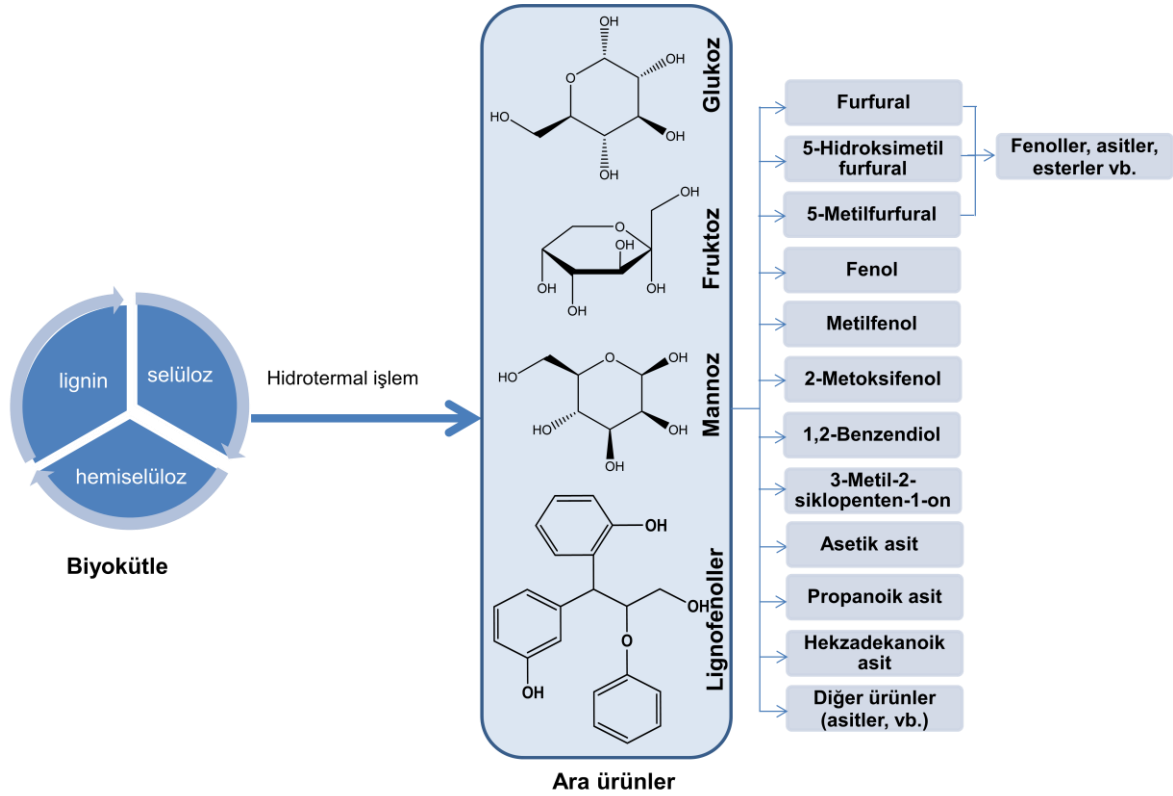
Çizelge 4.13. Doğu kayını talaşının 300°C'de kolemanit varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ağır biyo-yağın GC-MS analizi.

R.T. (dk)	Eşleşme (%)	Bileşik Adı	Pik Alanı (%)	
			Termal	CaB ₃ O ₄ (OH) ₃ ·H ₂ O
2,25	80	2-Bütanon	2,71	1,56
3,07	86	Asetik asit	2,13	1,89
3,20	83	1-Metoksi-2-propanol	0,41	1,16
4,92	91	Toluen	1,41	0,65
6,17	91	4-Metil-3-penten-2-on	1,13	17,41
8,06	94	Furfural	3,39	0,10
8,29	91	2-Siklopenten-1-on		0,24
13,22	90	2-Metil-2-siklopenten-1-on	0,09	0,52
13,71	81	2-Bütoksietanol		1,95
17,66	94	5-Metilfurfural	0,89	0,12
18,15	91	3-Metil-2-siklopenten-1-on		0,06
19,29	86	1,3,5-Trimetilbenzen		0,04
19,78	93	Fenol	0,17	
22,88	90	2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on	0,88	0,31
23,08	87	2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on		0,18
24,53	87	3,4-Dimetil-2-hidroksisiklopent-2-en-1-on		0,13
24,58	93	2-Metilfenol	0,23	0,31
26,04	95	4-Metilfenol	0,22	
26,28	97	2-Metoksifenol	1,22	2,98
27,10	94	2-Metilbenzofuran	0,07	0,16
27,65	90	2,6-Dimetil-2,5-heptadien-4-on		0,07
28,53	96	3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on	0,04	0,21
30,32	94	2,3-Dimetilfenol	0,17	0,16
31,73	83	3-Metoksi-2-metilfenol		0,05
31,89	81	3-Etilfenol		0,11
32,23	94	2,3-Dimetilfenol		0,16
32,40	95	4-(2-Furanyl)-3-büten-2-on	0,34	
32,62	94	2-Metoksi-4-metilfenol	0,40	0,43
33,04	93	2,4-Dimethylphenol	0,05	0,08
36,52	91	5-(Hidroksimetil)furfural	1,36	
37,54	91	4-Etil-2-metoksifenol	1,07	1,22
38,66	93	m-ter-Bütilfenol	0,07	
38,89	95	1-Metilindan-2-on		0,23
40,36	93	3-Hidroksibenzaldehit	0,27	
41,90	90	2,6-Dimetoksifenol	5,98	7,63
42,36	87	2-Metoksi-4-propilfenol		0,69
43,46	83	2-Propenilbenzen		0,14
44,26	97	Vanilin	1,36	
46,55	80	3-Hidroksi-4-metoksibenzoik asit	0,90	
49,69	94	2,4-Bis(1,1-dimetiletil)fenol	1,12	0,29
53,47	90	Dietil ftalat	0,82	0,21
53,89	98	2,6-Dimetoksi-4-(2-propenil)fenol	0,29	0,30
55,07	95	(1-Bütilheptil)benzen	0,14	0,10
55,49	87	(1-Propiloktil)benzen	0,21	
56,14	90	5-Metil-5,8-dihidro-1,4-naftokinon	0,15	
56,20	93	3-Metoksi-2-naftalenol		0,08
56,83	90	4-Hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehit	2,77	
58,20	94	2,6-Dimetoksi-4-(2-propenil)fenol	0,46	0,30
59,17	81	(1-Bütiloktil)benzen	0,17	0,13
59,91	95	1-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)ethanon	1,12	0,83
60,71	96	(1-Etildesil)benzen		0,10
65,30	90	(1-Etilundesil)benzen		0,10
69,73	96	n-Hekzadekanoik asit	0,26	
72,26	86	Bis(1-metiletil)-1,1'-bifenil	0,20	

Çizelge 4.13. (Devam ediyor)

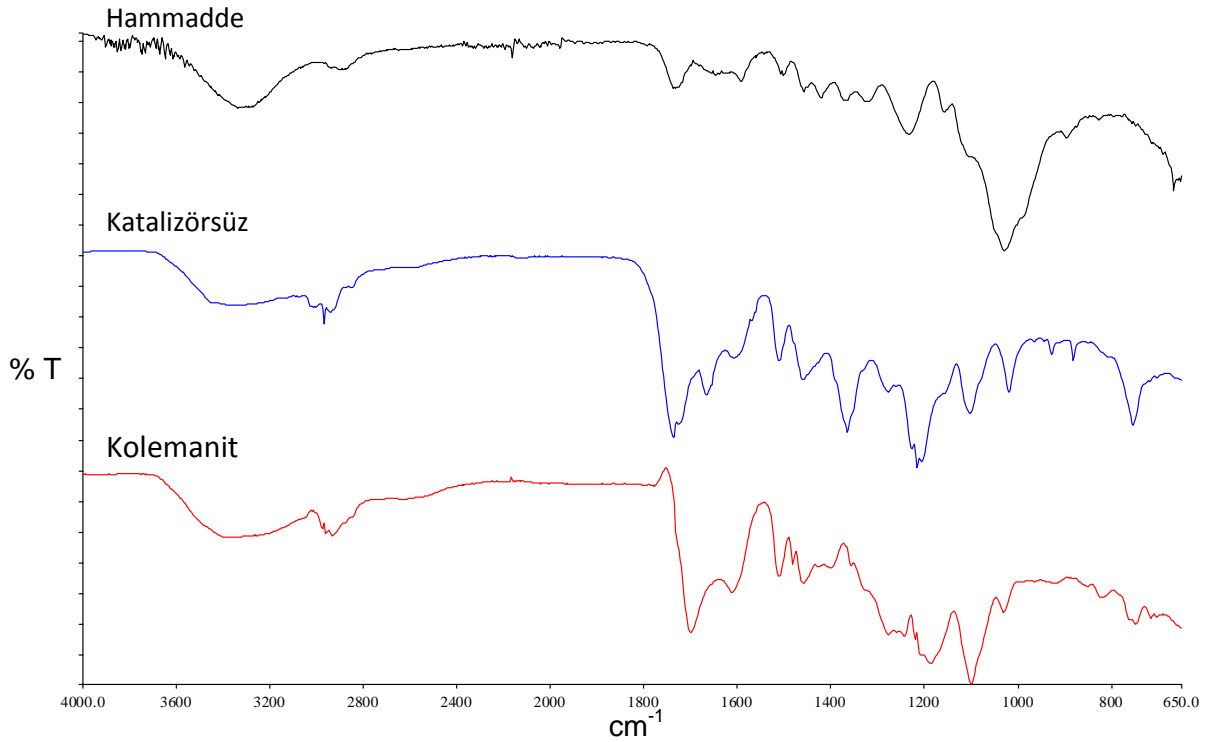
R.T. (dk)	Eşleşme (%)	Bileşik Adı	Pik Alanı (%)	
			Termal	CaB ₃ O ₄ (OH) ₃ ·H ₂ O
73,06	97	(Z,Z)-9,12-Oktadekadienoik asit	0,50	
73,14	97	(E)-9-Oktadekenoik asit	0,63	
73,21	94	Z-11-Pentadekenol	0,57	
73,60	85	2,3,4,5-Tetrametil-6,6-difenil-2,4-sikloheksadien-1-on		0,10
74,04	92	2,4,5,7-Tetrametilfenantren	0,47	
74,90	80	1-Metil-7-(1-metil etil)fenantren		0,28
75,61	98	Metil dehidroabietat	0,61	
79,72	90	Bis(2-etilheksil) ftalat		1,07
82,28	98	4,4'-metilenbis(2,6-dimetoksifenol)	0,40	0,24
87,67	93	1,1-difenil-5-(difenilmetilen)-spiro[2.4]heptan	0,47	
88,74	83	(17β)-3-Metoksi-estra-1,3,5(10)-trien-4,17-diol		0,42
92,31	80	1,2,3,4-Tetrahidroheksasen		0,31
Toplam			38,32	45,81

Şekil 4.30'da doğu kayını talaşlarının hidrotermal ortamdaki olası bozunma mekanizması gösterilmiştir. Ürün olarak furfural ve türevleri, fenolik yapılar, benzen türevleri, asit ve esterler oluşmaktadır. Katalizörsüz deneylerden elde edilen 5-hidroksimetilfurfural bileşiği kolemanit katalizörü varlığında fenollere asitlere ve esterlere dönüştüğü düşünülmektedir.

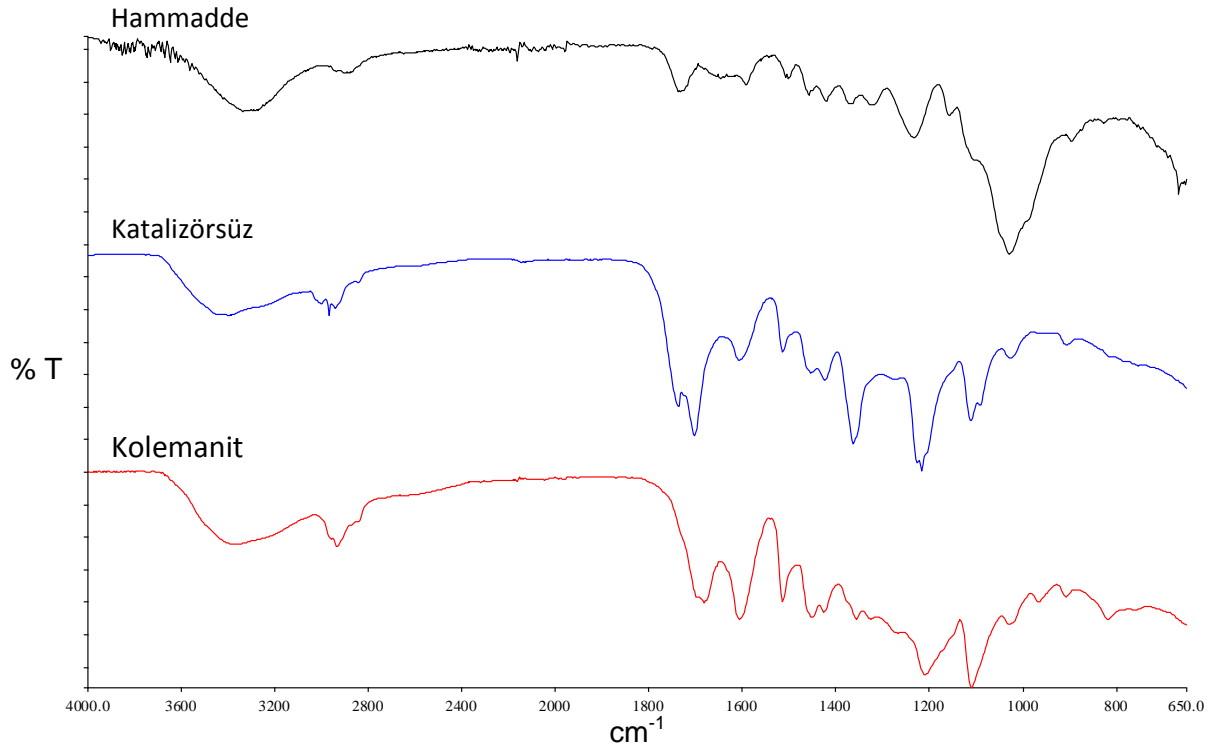


Şekil 4.30. Lignoselülozik biyokütlenin hidrotermal ortamdaki olası bozunma mekanizması (Tekin et al., 2012).

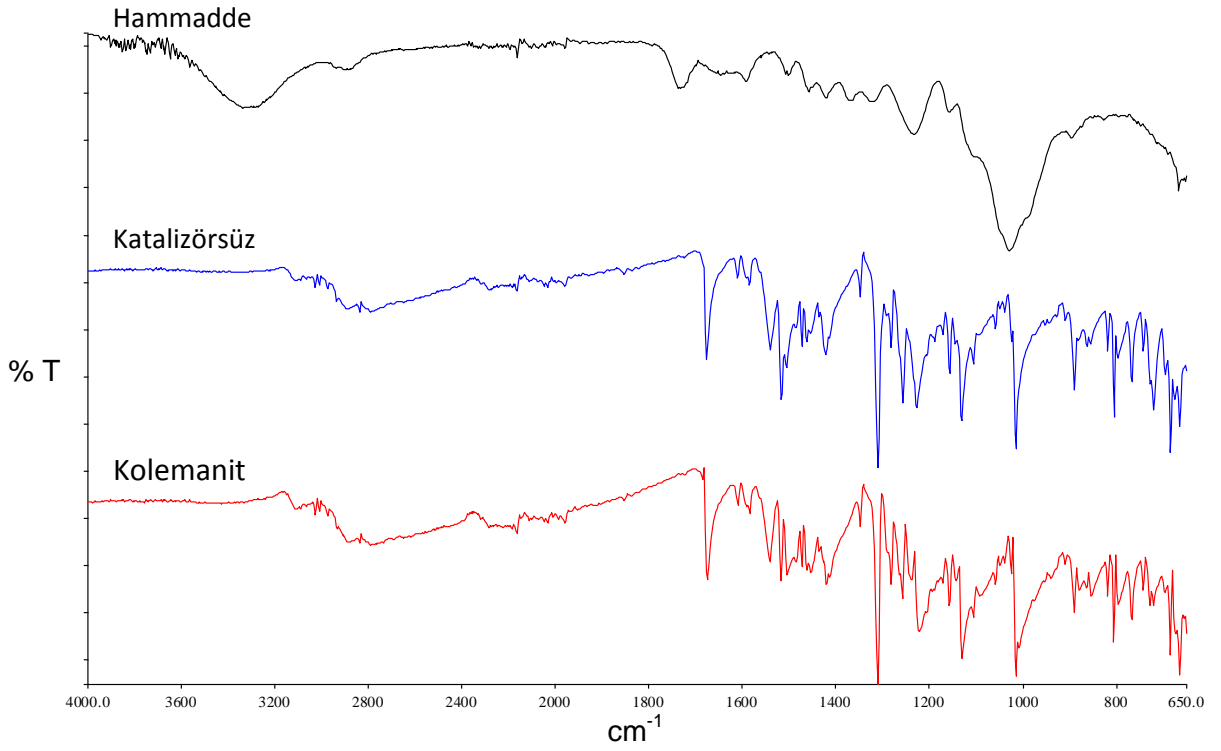
Şekil 4.31, 4.32 ve 4.33'de doğu kayını talaşının ve 300°C'de hidrotermal işlem sonucu elde edilen ürünlerin FTIR spektrumları gösterilmiştir. Hammadde kaynağı olarak kullanılan doğu kayınının spektrumu sarıçam talaşının spektrumu ile benzerlik göstermektedir. İki hammaddenin de odunsu biyokütle olup temel olarak lignin, selüloz ve hemiselülozdan oluşması bu benzerliği açıklar. Doğru kayını ve biyo-yağların spektrumlarında 3300-3400 cm^{-1} aralığında O-H gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler gözlenmiştir. Tüm spektrumlarda 2870-2960 cm^{-1} aralığında gözlenen pikler alifatik CH_3 ve CH_2 'deki C-H gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. 1680-1840 cm^{-1} civarında gözlenen keskin ve genel olarak şiddetli pik yapıdaki keton ve aldehitlerin varlığını gösteren C=O grubundan kaynaklanmaktadır. 1500-1600 cm^{-1} aralığında gelen pikler aromatik C=C fonksiyonel grubunun varlığını göstermektedir. 650-900 cm^{-1} 'de gelen pikler ise aromatik yapıdaki C-H titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. FTIR spektrumlarından biyo-çarlarıdaki aromatikliğin daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca biyo-yağların FTIR spektrumunda gözlenen fonksiyonel gruplar GC-MS analizi ile doğrulanmaktadır.



Şekil 4.31. Doğru kayını talaşının ve 300°C'de hidrotermal işlem sonucu elde edilen hafif biyo-yağların FTIR spektrumları.



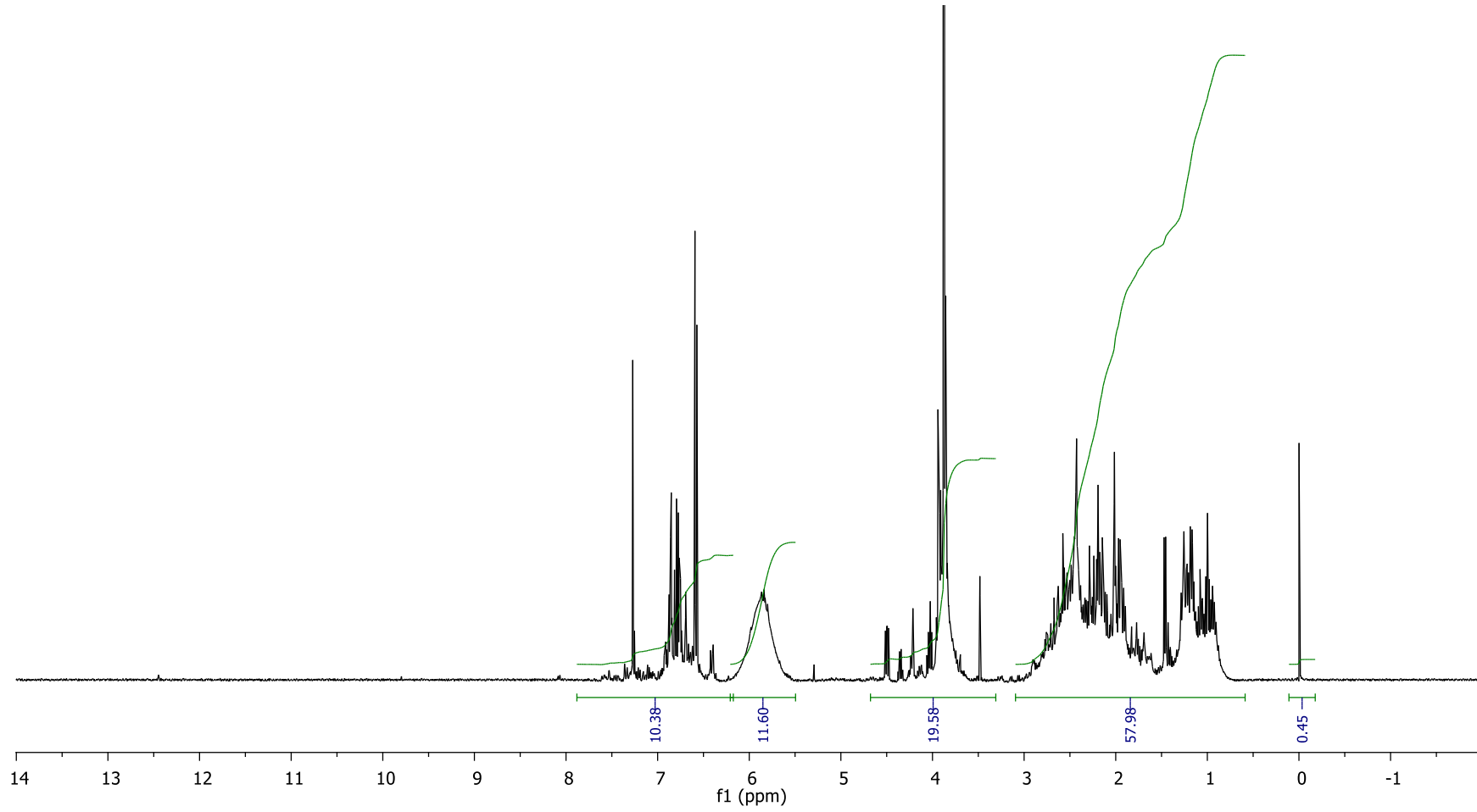
Şekil 4.32. Doğu kayını talaşının ve 300°C'de hidrotermal işlem sonucu elde edilen ağır biyo-yağların FTIR spektrumları.



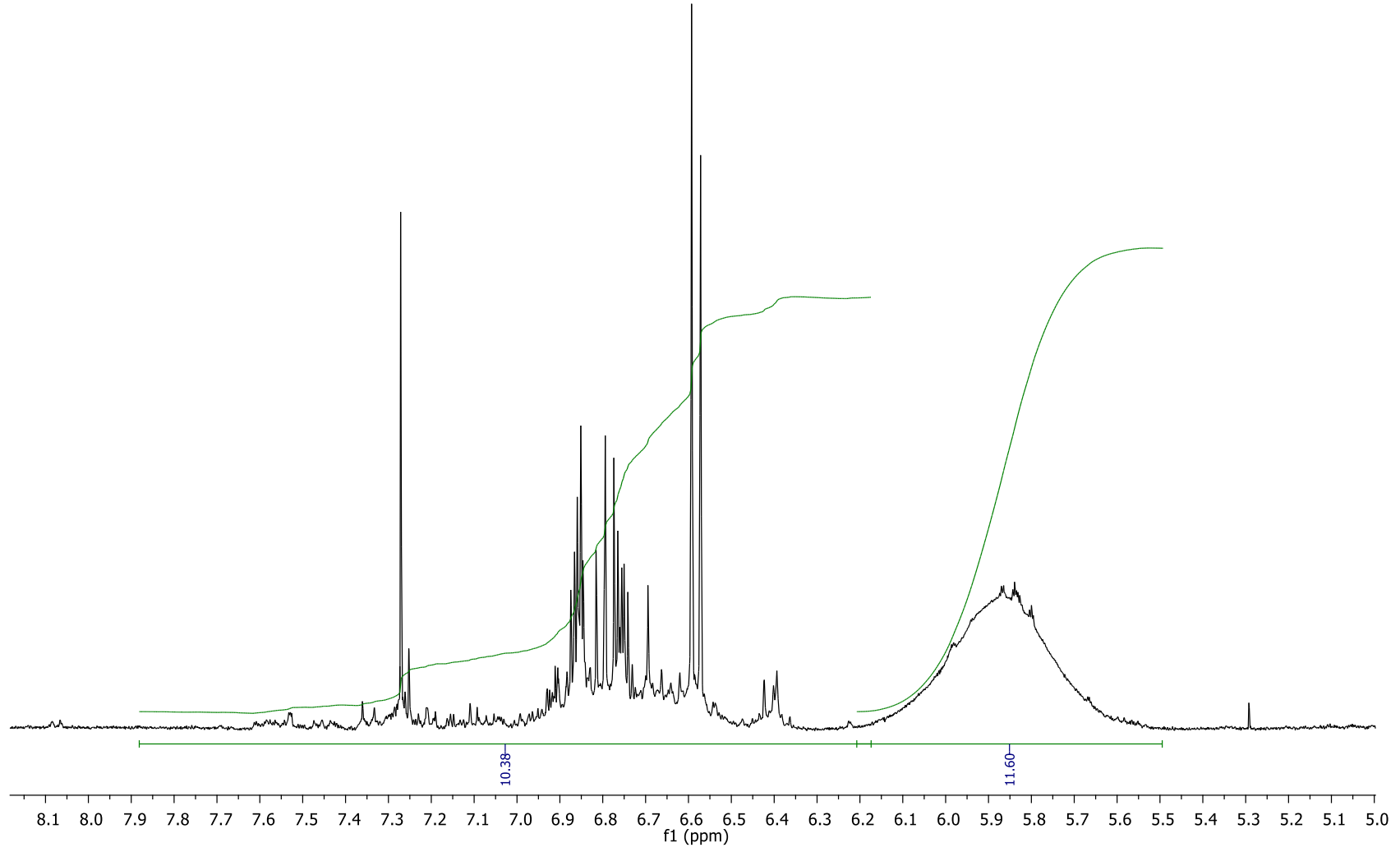
Şekil 4.33. Doğu kayını talaşının ve 300°C'de hidrotermal işlem sonucu elde edilen biyo-çarların FTIR spektrumları.

Doğu kayını talaşının 300°C'de kolemanit katalizörü varlığında hidrotermal işleme sıvılaştırılması sonucu elde edilen biyo-yağların ¹H-NMR spektrumları Şekil 4.34. ve Şekil 4.35.'de verilmiştir. Spektrumlarda gözlenen 6,2-8,1 ppm aralığındaki pikler aromatik gruplara ait protonları, 4 ppm'deki pik metoksi (-OCH₃) grubuna ait protonu, 0,8-3,0 ppm arasındaki pikler alkil (-CH₂, -CH₃) gruplarına ait protonları göstermektedir. Doğu kayını talaşından 300°C'de elde edilen biyo-yağların GC-MS analizinde aydınlatılan bazı temel bileşiklerden 2-hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on bileşiğine ait CH₃ grubunun protonları 1,80-2,00 ppm arasında, halkadaki CH₂ grubunun protonları 2,20-2,30 ppm arasında gözlenmiştir. Normalde alkil gruplarının pikleri 0,5-1,0 ppm aralığında gözlenmesi gerekirken, bileşikteki elektronegatif atomlar bu değer daha düşük alana (ya da yüksek frekansa) kaymasına sebep olmuştur. 2-metoksifenol bileşiğine ait CH₃ grubundaki protonları için 3.80-3.90 ppm aralığında keskin bir singlet pik gözlenmektedir. Fenol halkasındaki aromatik protonlar normalde 7,0-7,5 ppm aralığında gözlenmesi gerekirken, 1,2-benzendiol, 2,6-dimetoksifenol ve 2-metil-1,4-benzendiol bileşiklerinin fenol halkasındaki protonlar 6,60-7,00 ppm aralığında gözlenmiştir.

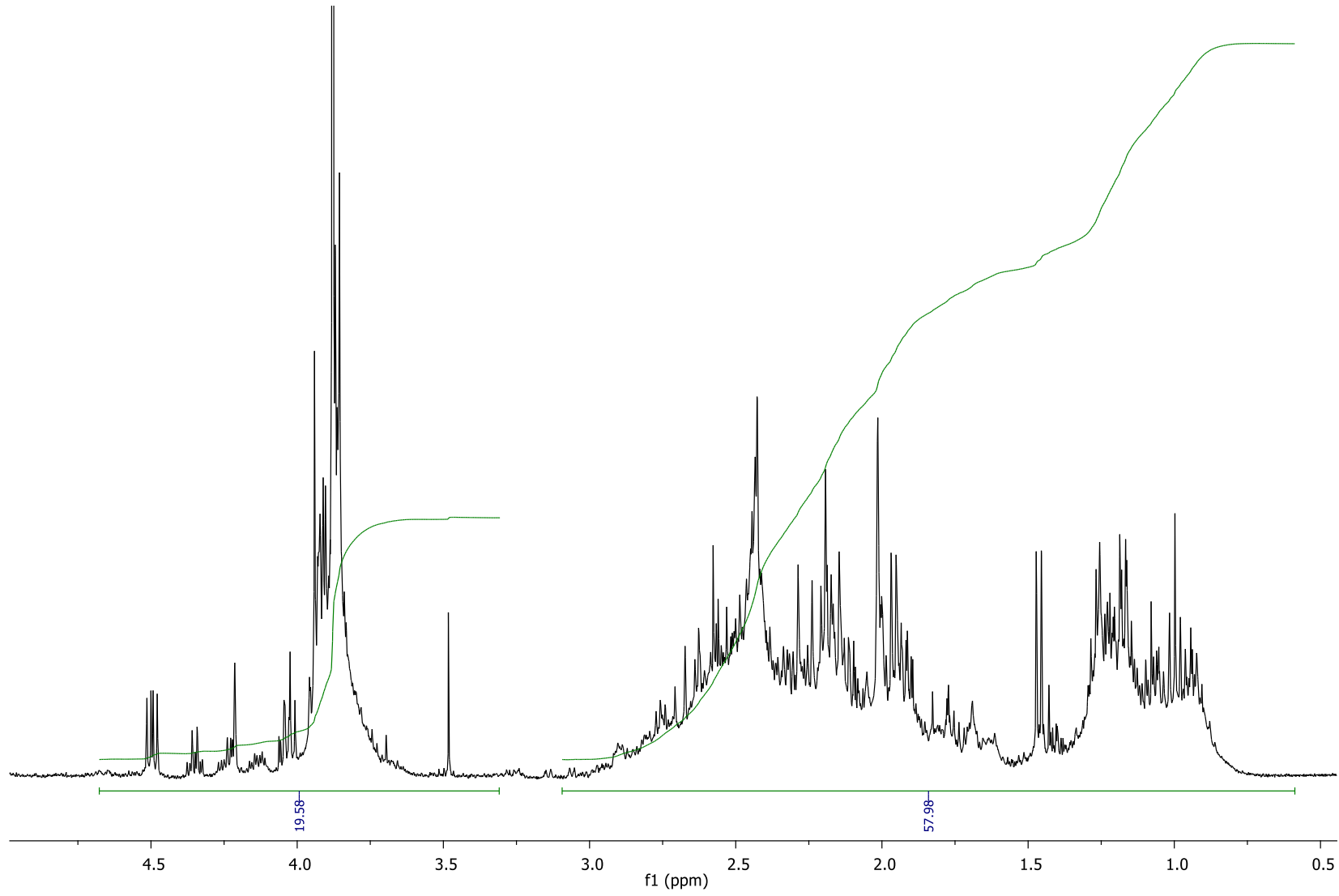
¹H-NMR analizleri GC-MS sonuçlarını desteklemektedir. NMR spektrumları incelendiğinde, biyo-yağların GC-MS analizinde verilen alifatik ve aromatik bileşiklerin karışımından oluştuğu söylenebilir.



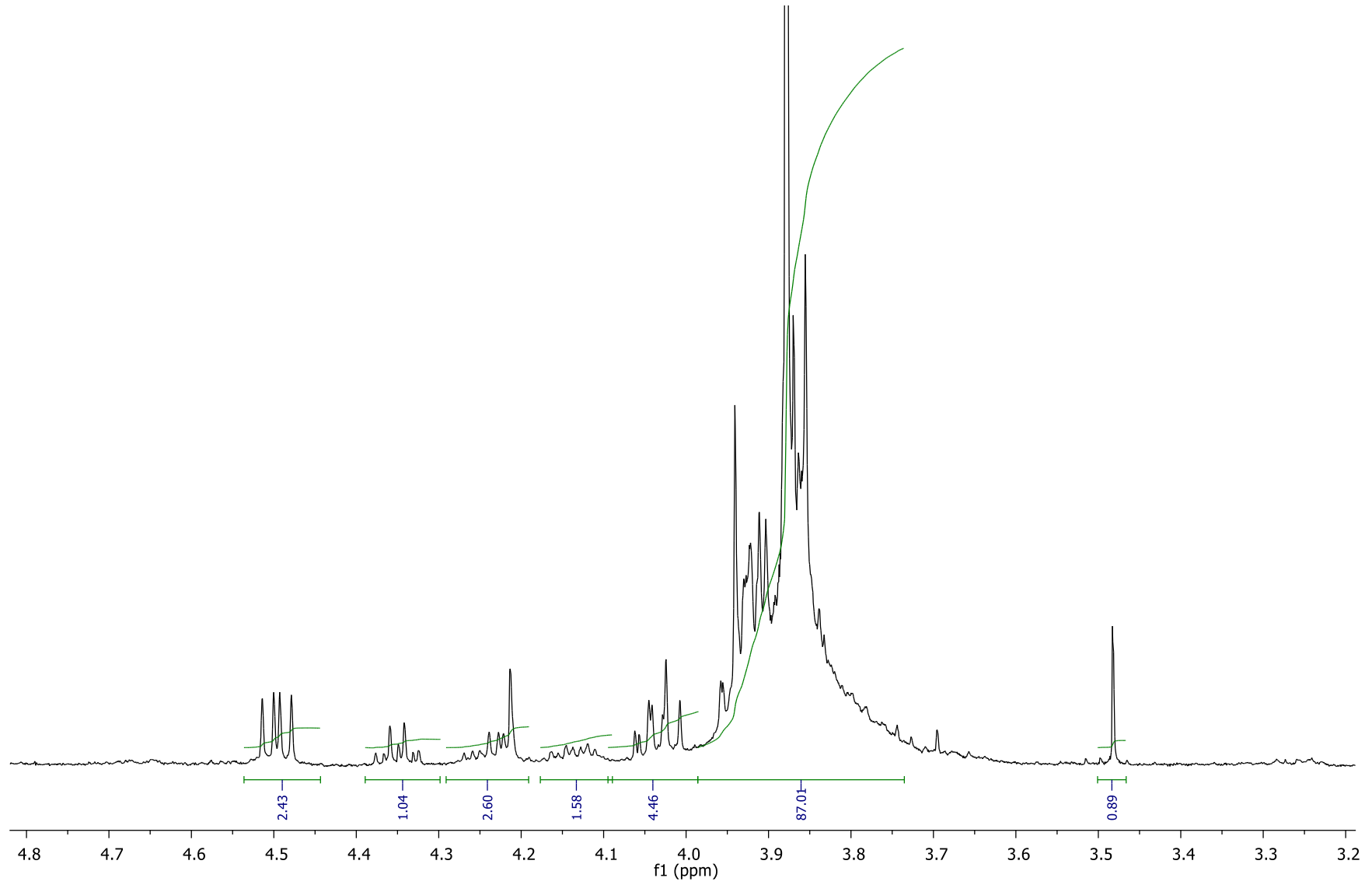
Şekil 4.34. Doğu kayını talaşının 300°C'de kolemanit varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen hafif biyo-yagın ¹H-NMR analizi.



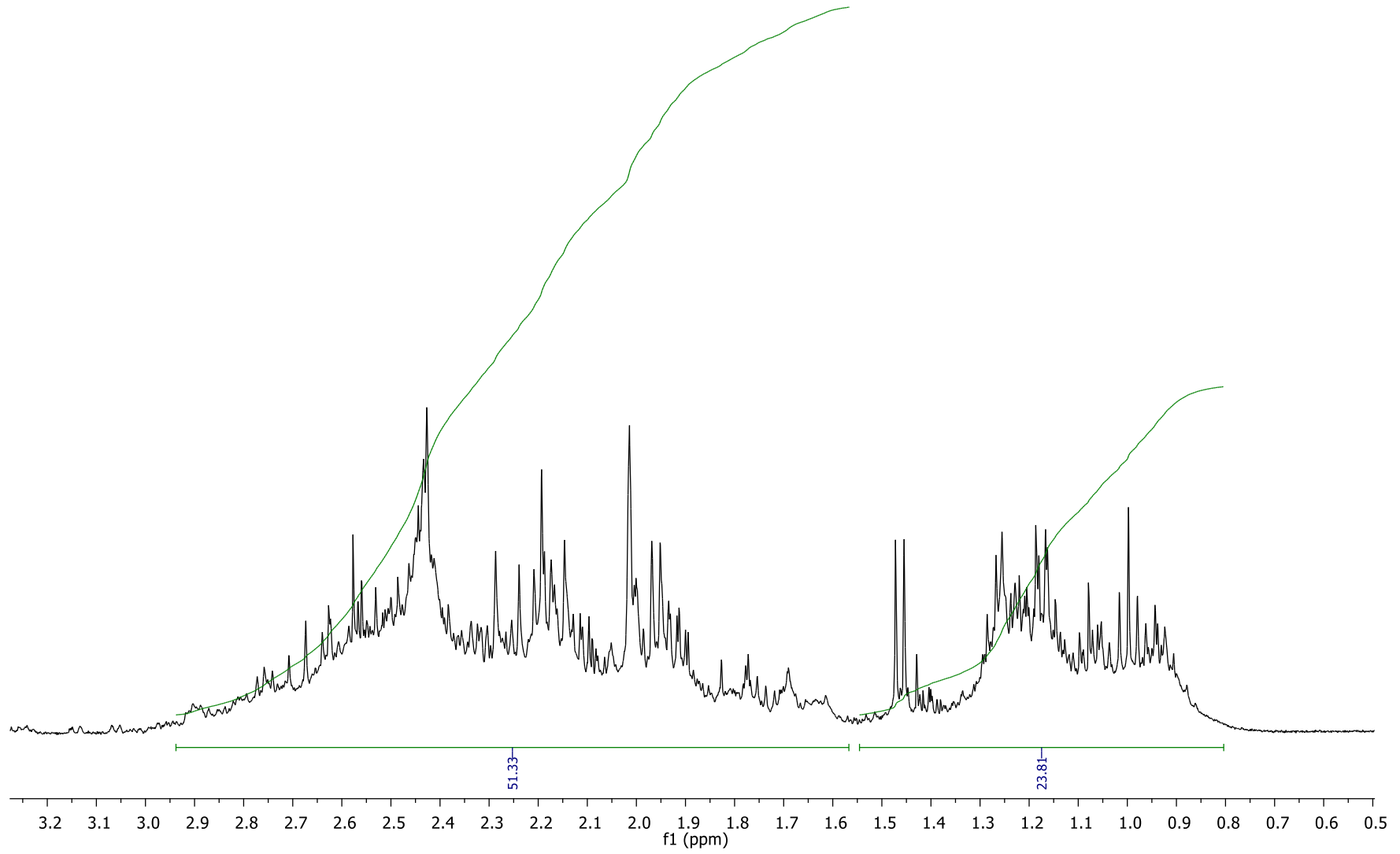
Şekil 4.34. (Devam ediyor)



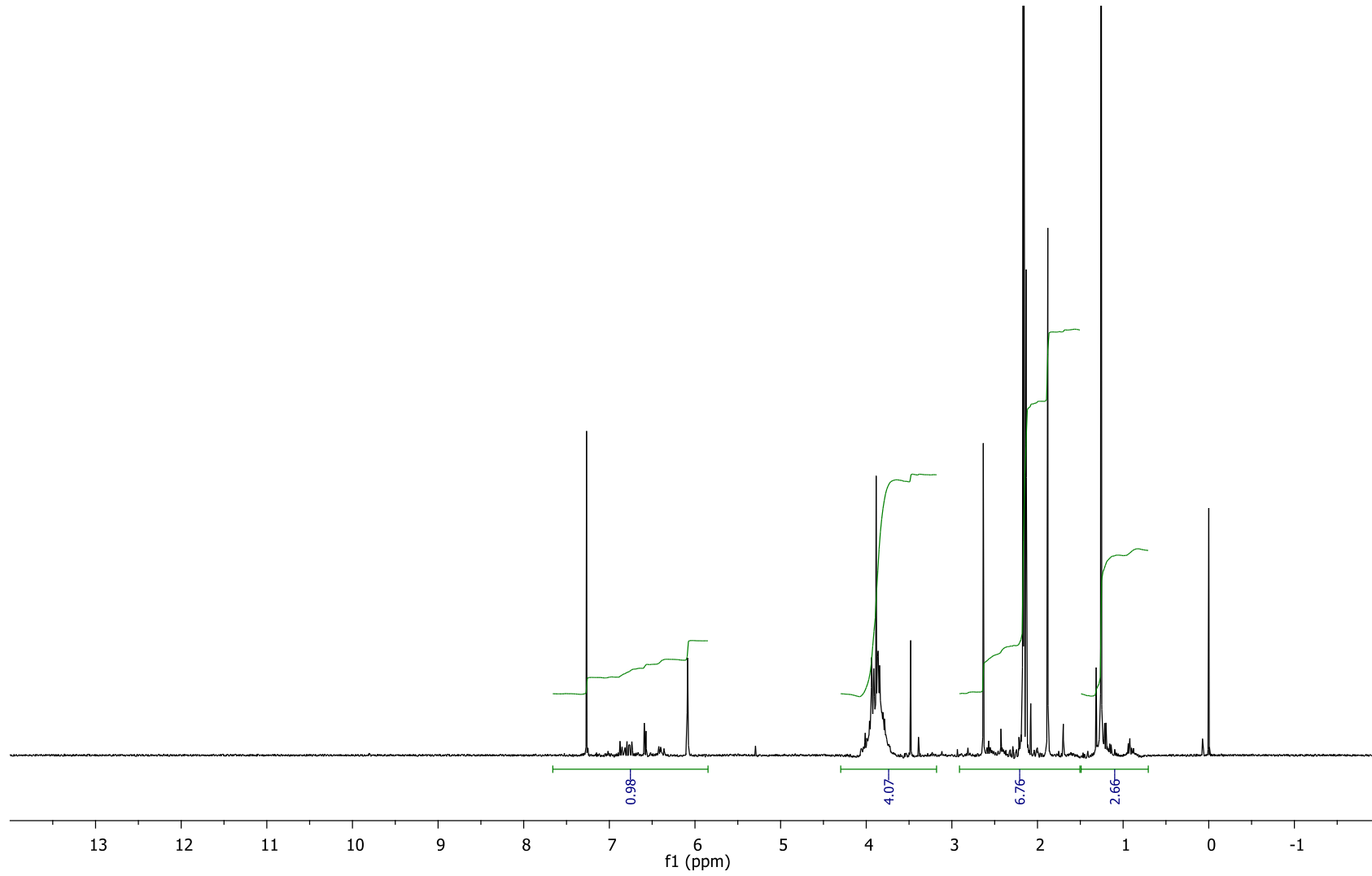
Şekil 4.34. (Devam ediyor)



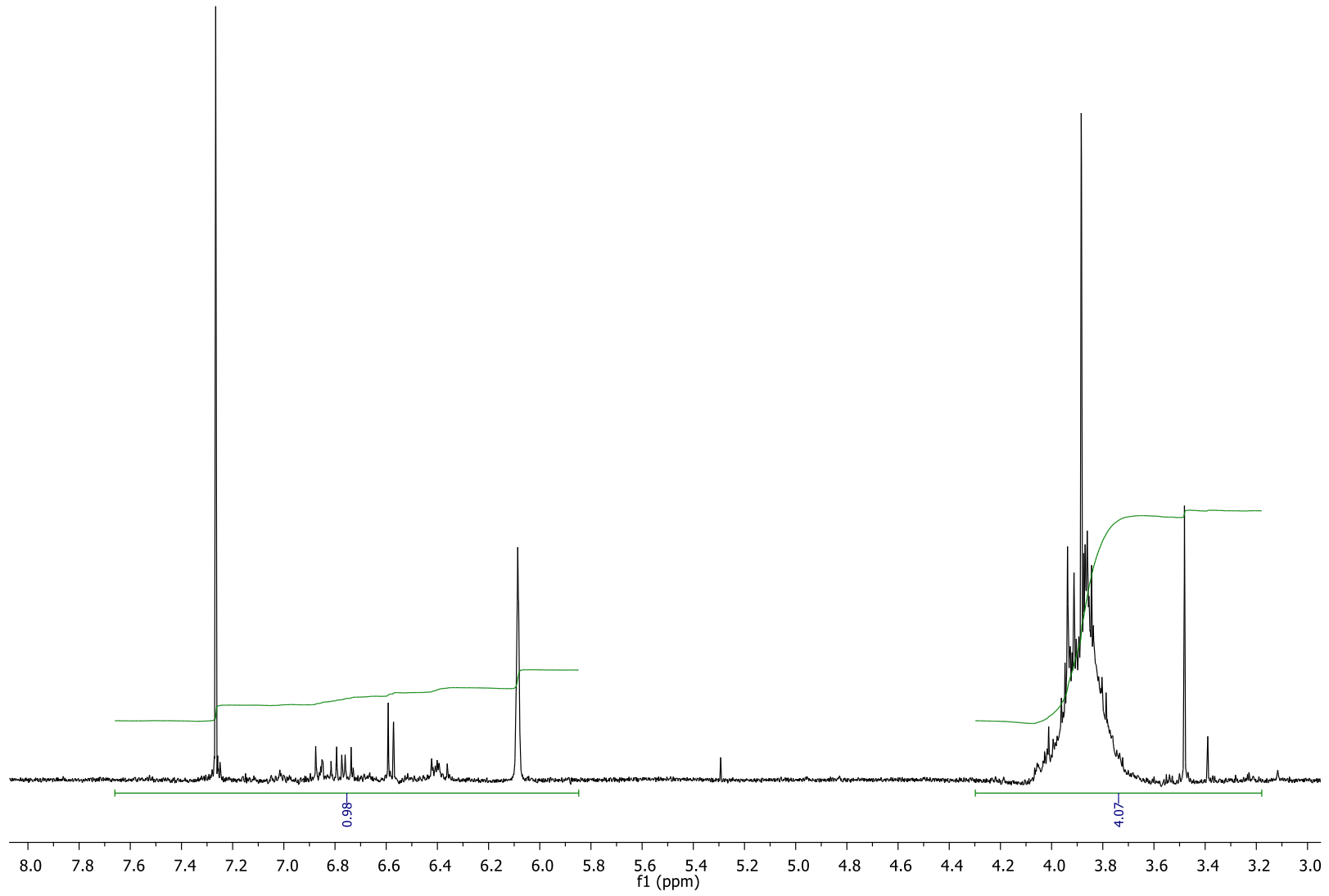
Şekil 4.34. (Devam ediyor)



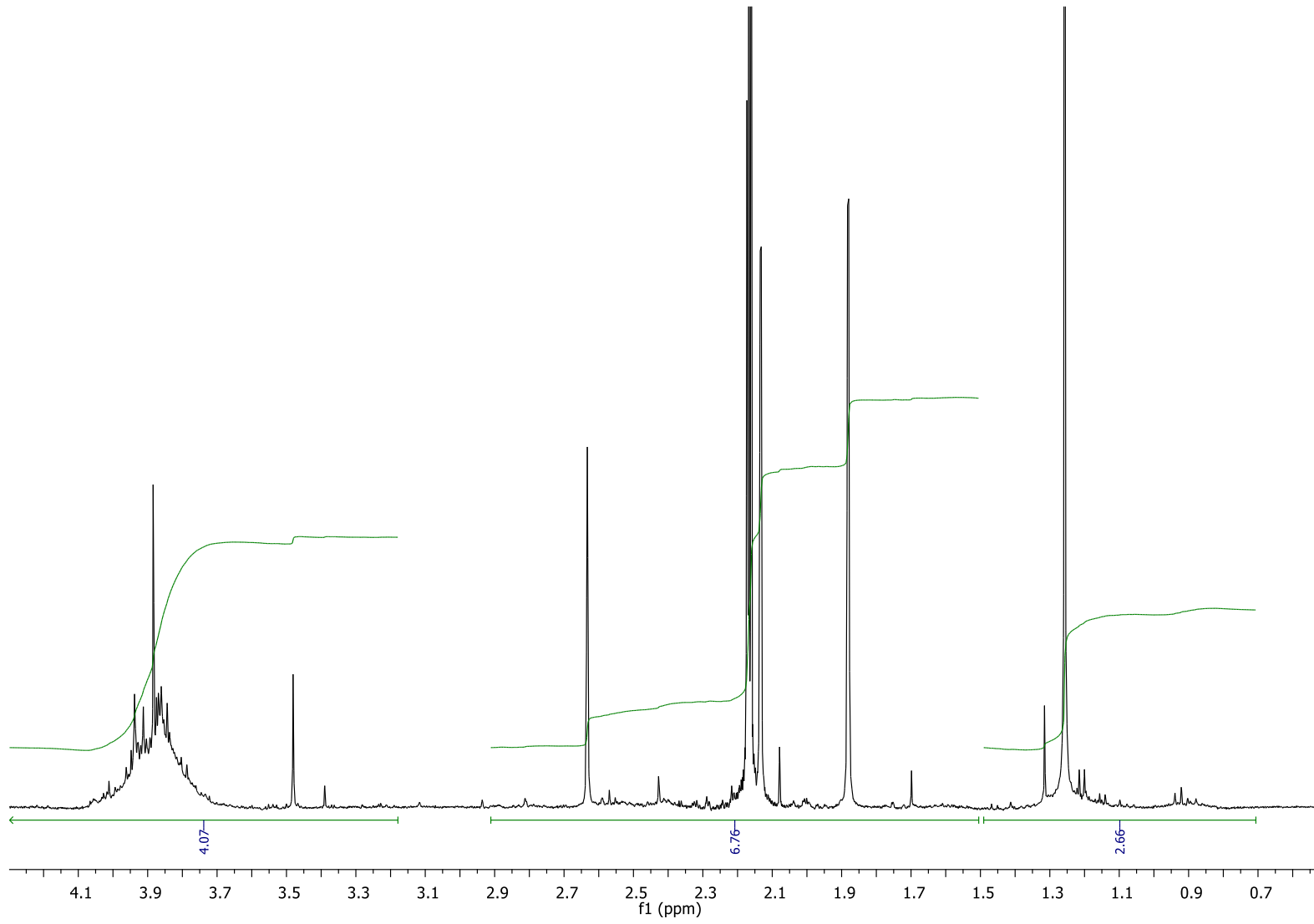
Şekil 4.34. (Devam ediyor)



Şekil 4.35. Doğu kayını talaşının 300°C'de kolemanit varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ağır biyo-yağın ¹H-NMR analizi.



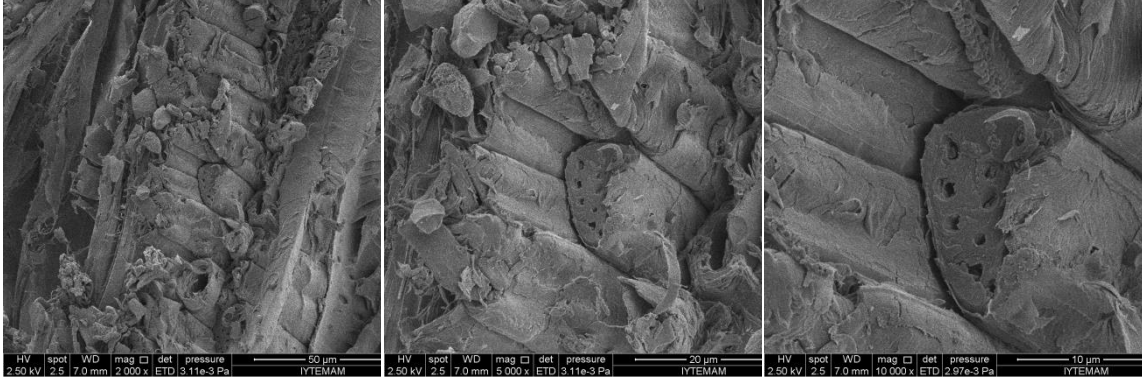
Şekil 4.35. (Devam ediyor)



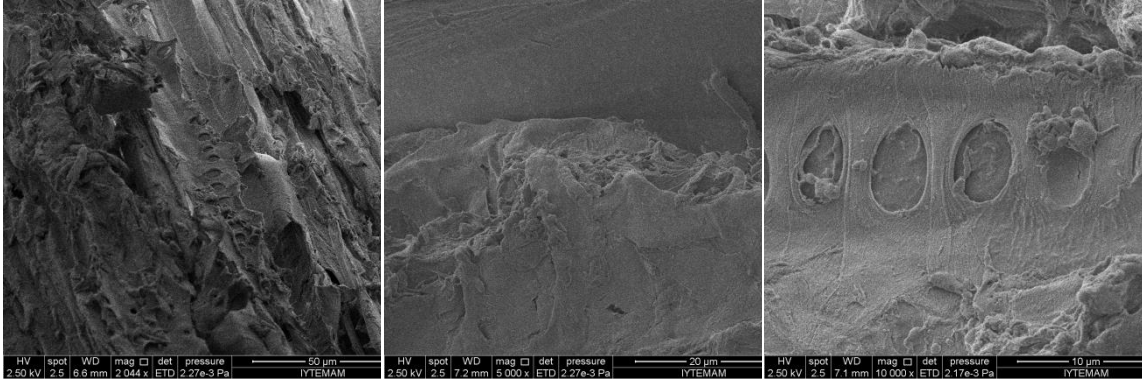
Şekil 4.35. (Devam ediyor)

Sonuçlar ve Tartışma

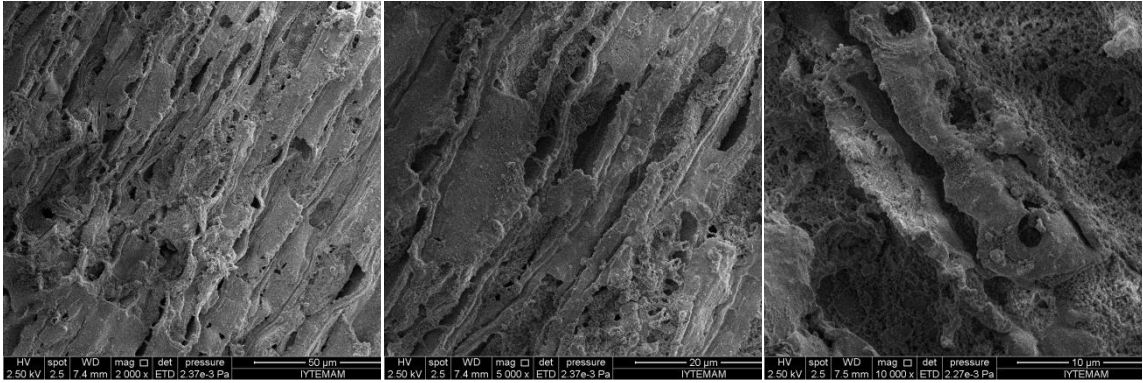
Hammadde



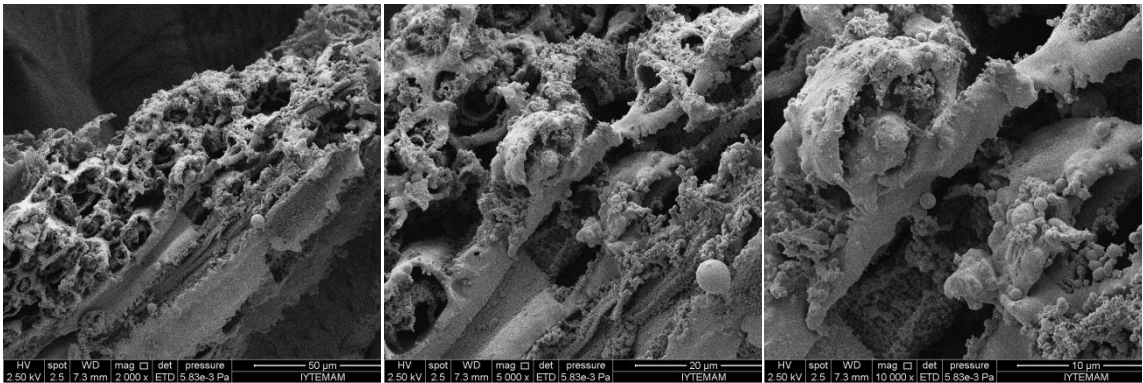
Biyo-çar (a)



Biyo-çar (b)

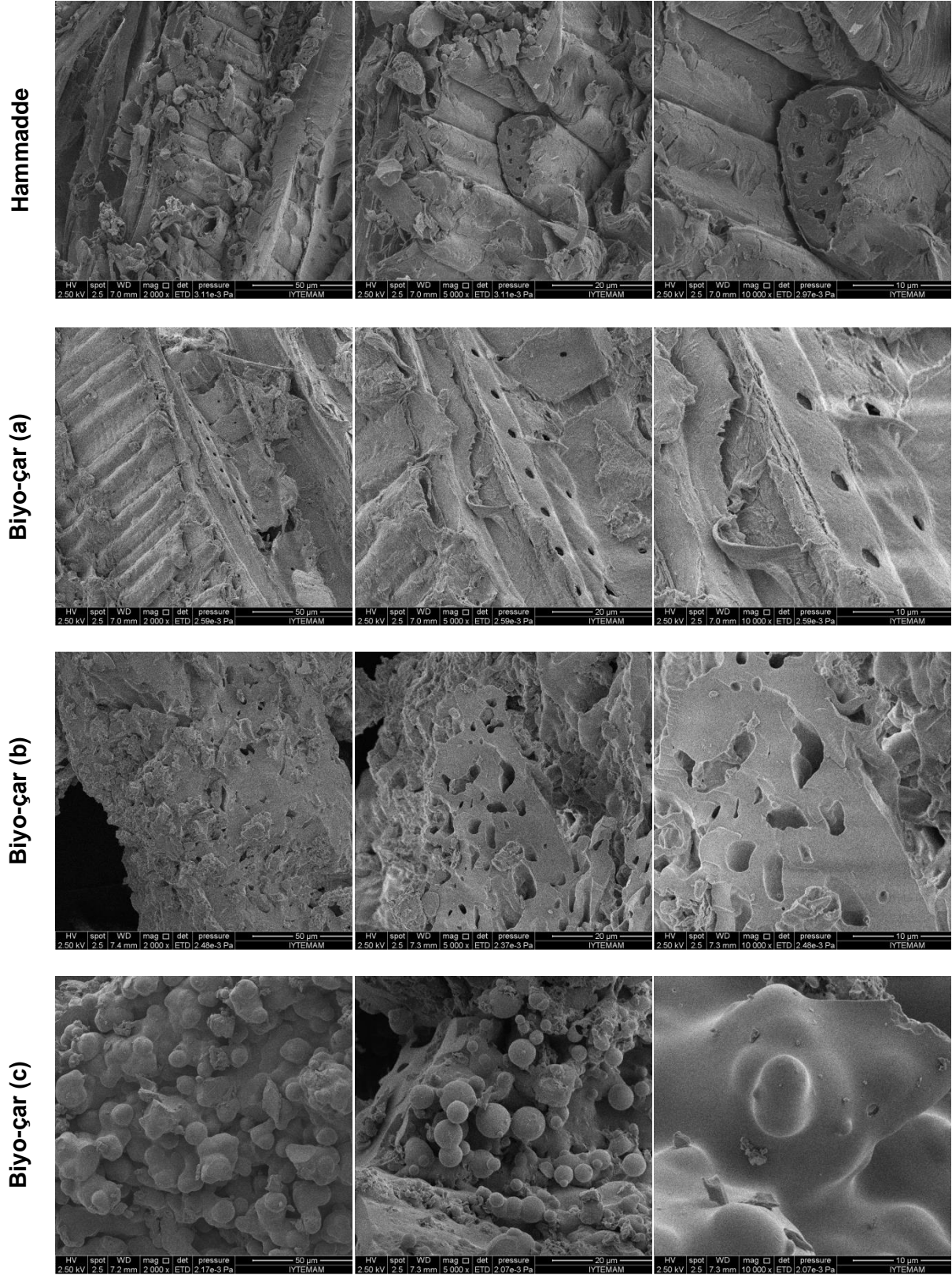


Biyo-çar (c)



Şekil 4.36. Doğu kayını talaşının ve a) 250°C, b) 300°C ve c) 350°C'de hidrotermal işlem sonrası elde edilen biyo-çarların SEM görüntüleri.

Sonuçlar ve Tartışma



Şekil 4.37. Doğu kayını talaşının ve a) 250°C, b) 300°C ve c) 350°C'de kolemanit varlığında hidrotermal işlem sonrası elde edilen biyo-çarların SEM görüntüleri.

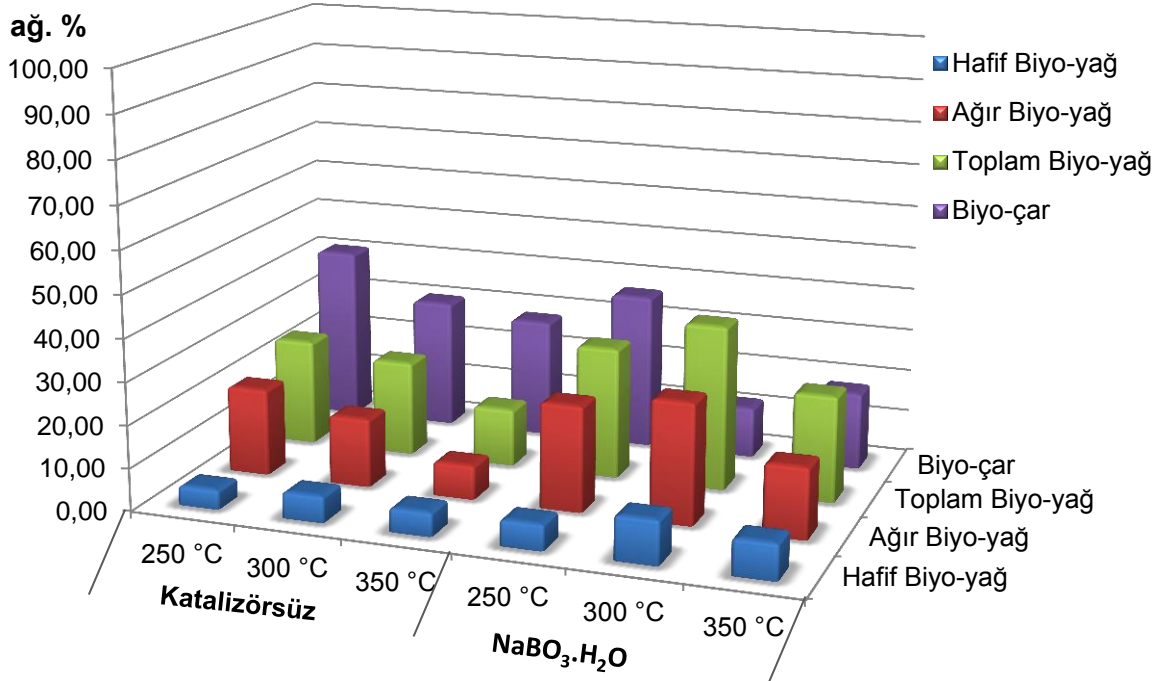
Sonuçlar ve Tartışma

Doğu kayını talaşının ve hidrotermal işlem sonrası elde edilen biyo-çarların sırasıyla 2000x, 5000x ve 10000x büyütmesinde SEM görüntüleri Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de gösterilmiştir. Hem hidrotermal işlem sıcaklığı hem de kolemanit kullanımı biyo-çarların yüzey yapısını etkilemiştir. Biyo-çarların hammaddeye göre daha pürüzlü ve gözenekli bir yüzeye sahip oldukları, hidrotermal işlem ile gözenekliliğin arttığı SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Katalizörsüz olarak en düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde yarı-çar oluşumu gözlenirken kolemanit kullanılması ve sıcaklığın 250°C'den 300°C'ye çıkmasıyla bazı küçük oyuklar oluşmuştur. SEM görüntüleri yüksek sıcaklıklarda yüzeyde meydana gelen değişimleri net bir şekilde ortaya koymaktadır. Ayrıca 350°C'de yüzeyde karbon küreler gözlenmiştir. Literatürde sakkaritlerin hidrotermal karbonlaştırılmasında karbon kürelerin oluşabileceğini gösteren çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Sun and Li, 2004; Sevilla and Fuertes, 2009; Tekin et al., 2012).

4.3.4.2. Sodyum Perborat Monohidratın Etkisi

Şekil 4.38'de biyokütle kaynağı olarak kullanılan sarıçam talaşından 250, 300 ve 350°C sıcaklıklarda katalizörsüz ve ağ. % 10 sodyum perborat monohidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında elde edilen hafif biyo-yağ, ağır biyo-yağ, toplam biyo-yağ ve biyo-çar verimleri gösterilmektedir. $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ katalizörü sarıçam talaşında olduğu gibi doğu kayını talaşında da biyo-yağ verimini artırmıştır. En yüksek toplam biyo-yağ miktarı (ağ. %36,7) 300°C'de gerçekleştirilen deneyden elde edilmiştir. Tüm sıcaklıklarda katalizör varlığında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen toplam biyo-yağ miktarları, katalizörsüz olarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen toplam biyo-yağ miktarlarından yüksektir. Sıcaklığın 250°C'den 300°C'ye çıkarılmasıyla biyo-yağ miktarlarında artış olurken, sıcaklık 300°C'den 350°C'ye çıkarıldığında biyo-yağ miktarlarında azalma meydana gelmiştir. Biyokütleden 300°C'de $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ katalizörü varlığında elde edilen hafif biyo-yağ, ağır biyo-yağ, toplam biyo-yağ ve biyo-çar miktarları sırasıyla % 10,3; 28,4; 38,7 ve 11,9 olmuştur. Katalizör kullanımı biyo-çar verimini azaltmıştır. Katalizör kullanılan deneylerde en yüksek biyo-çar miktarı (ağ. %36,5) 250°C'deki deneyden elde edilmiştir.

Sonuçlar ve Tartışma



Şekil 4.38. Doğu kayını talaşından ağ. % 10 sodyum perborat monohidrat (NaBO₃.H₂O) katalizörü kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerle karşılaştırması.

Doğu kayını talaşından 300°C'de katalizörsüz ve ağ. %10 NaBO₃.H₂O varlığında elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçları ve üst ısıl değerleri Çizelge 4.14'de verilmiştir. NaBO₃.H₂O'nin katalizör olarak kullanılması sonucunda elde edilen tüm ürünlerin karbon içeriği artarken oksijen içeriği azalmıştır. O/C oranlarından katalizör kullanımının oksijen uzaklaştırmaya yol açtığı sonucuna ulaşılabılır. Hafif biyo-yağın H/C oranı katalizörsüz olarak elde edildenden daha yüksek iken ağır biyo-yağın daha düşüktür. NaBO₃.H₂O'nin kullanılması sonucu ürünlerin üst ısıl değerleri artış göstermiştir. En yüksek ısıl değer odunsu NaBO₃.H₂O varlığında elde edilen ağır biyo-yağda 26,58 MJ/kg olarak bulunmuştur. Hafif biyo-yağ ve biyo-çarın üst ısıl değerleri ise sırasıyla 24,55 ve 24,34 MJ/kg'dır. NaBO₃.H₂O katalizör olarak kullanıldığı durumda elde edilen biyo-çarın üst ısıl değeri hammaddeye göre yaklaşık % 62 oranında artış gösterirken katalizörsüz olarak elde edilen biyo-çara göre yaklaşık % 12 oranında artış göstermiştir.

Sonuçlar ve Tartışma

Çizelge 4.14. Doğu kayını talaşının 300°C'de sodyum perborat monohidrat katalizörü varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ürünlerin elementel analizi.

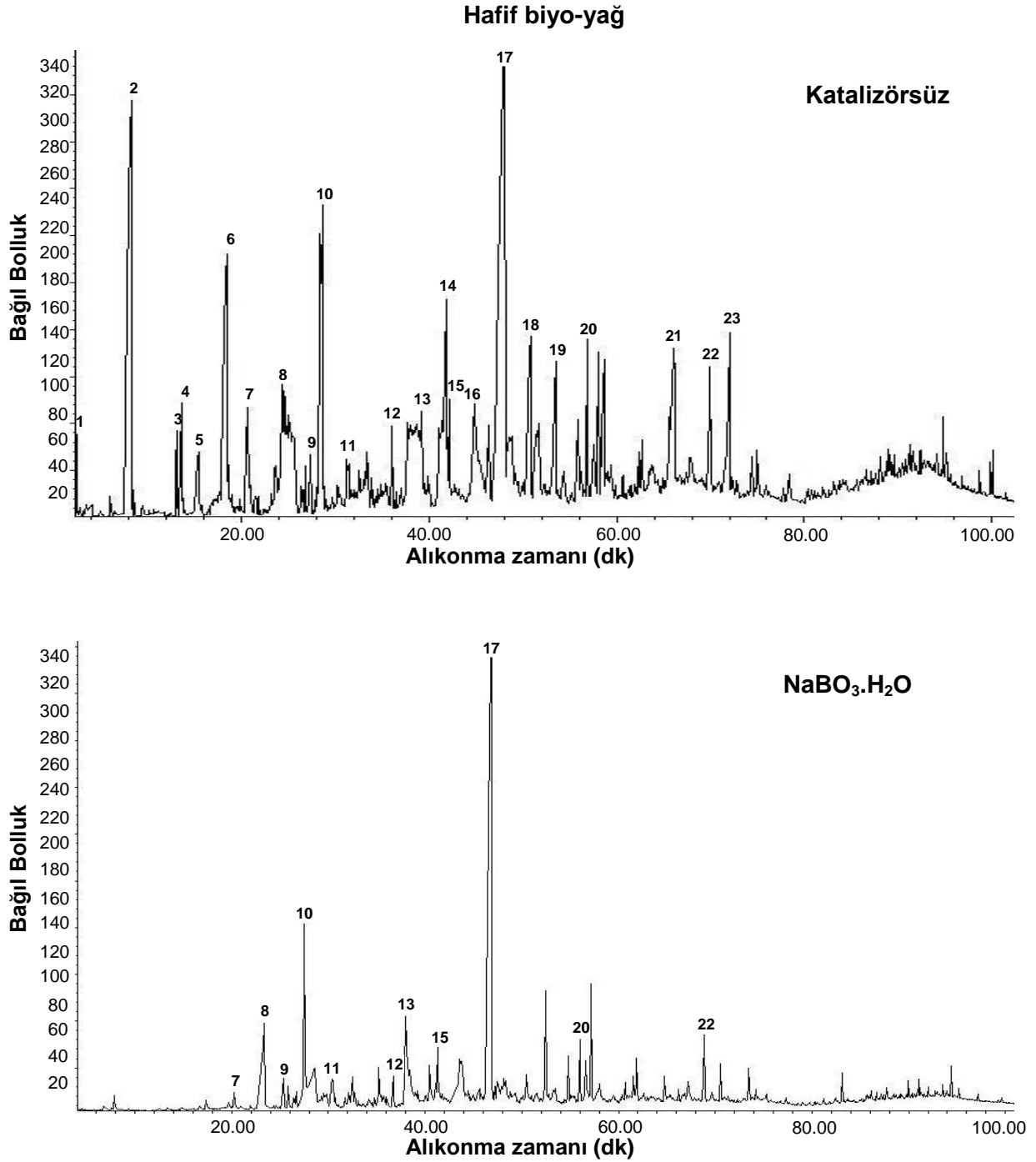
Ürün Tipi	Katalizör	% C	% H	% O ^a	H/C	O/C	ÜİD (MJ/kg)
Hammadde	-	44,68	6,08	49,24	1,63	0,83	14,99
Hafif Biyo-yağ	-	60,09	6,02	33,89	1,20	0,42	22,86
Hafif Biyo-yağ	NaBO ₃ .H ₂ O	61,62	6,58	31,80	1,28	0,39	24,55
Ağır Biyo-yağ	-	60,12	6,96	32,92	1,39	0,41	24,38
Ağır Biyo-yağ	NaBO ₃ .H ₂ O	64,78	6,83	28,39	1,27	0,33	26,58
Biyo-çar	-	61,30	4,94	33,77	0,97	0,41	21,74
Biyo-çar	NaBO ₃ .H ₂ O	64,95	5,38	29,67	0,99	0,34	24,34

^a farktan

Şekil 4.39'da doğu kayını talaşının 300°C'de sodyum perborat monohidrat (NaBO₃.H₂O) varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen hafif biyo-yağın GC-MS analizinde aydınlatılmış bileşikler verilmiştir. Kromatograma bakıldığında katalizör kullanımının etkisi açıkça görülmektedir. Furfural, 5-metil furfural, 5-(hidroksimetil)furfural gibi bileşikler katalizörsüz olarak gerçekleştirilen hafif biyo-yağda bulunurken katalizör varlığında bu bileşiklerin olmadığı görülmüştür. NaBO₃.H₂O kullanılarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen hafif biyo-yağın içeriğindeki bağıl miktarı en yüksek bileşik sarıçam talaşında 2-metoksifenol iken doğu kayını talaşında 2,6-dimetoksifenol olmuştur. 1,2-benzendiol, 2-hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on, 2-metoksifenol ve bütillenmiş hidroksitoluen doğu kayını talaşından NaBO₃.H₂O katalizörü varlığında elde edilen hafif biyo-yağdaki diğer temel bileşiklerdir.

Şekil 4.40'da ise doğu kayını talaşının 300°C'de sodyum perborat monohidrat (NaBO₃.H₂O) varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ağır biyo-yağın GC-MS analizinde aydınlatılmış bileşikler gösterilmiştir. Katalizör kullanılan deneyden elde edilen ağır biyo-yağda en yüksek bağıl miktara sahip bileşik sarıçam talaşında olduğu gibi 4-metil-3-penten-2-on'dur. Bu bileşik katalizörsüz olarak elde edilen ağır biyo-yağda da gözlenirken katalizör kullanımı bileşiğin bağıl miktarını önemli ölçüde artırmıştır. 4-hidroksi-4-metil-2-pentanon, 2-metoksifenol, 4-etil-2-metoksifenol, (E)-9-oktadekadienoik asit ve bis(2-etilhekzil) ftalat elde edilen diğer bileşiklerdir.

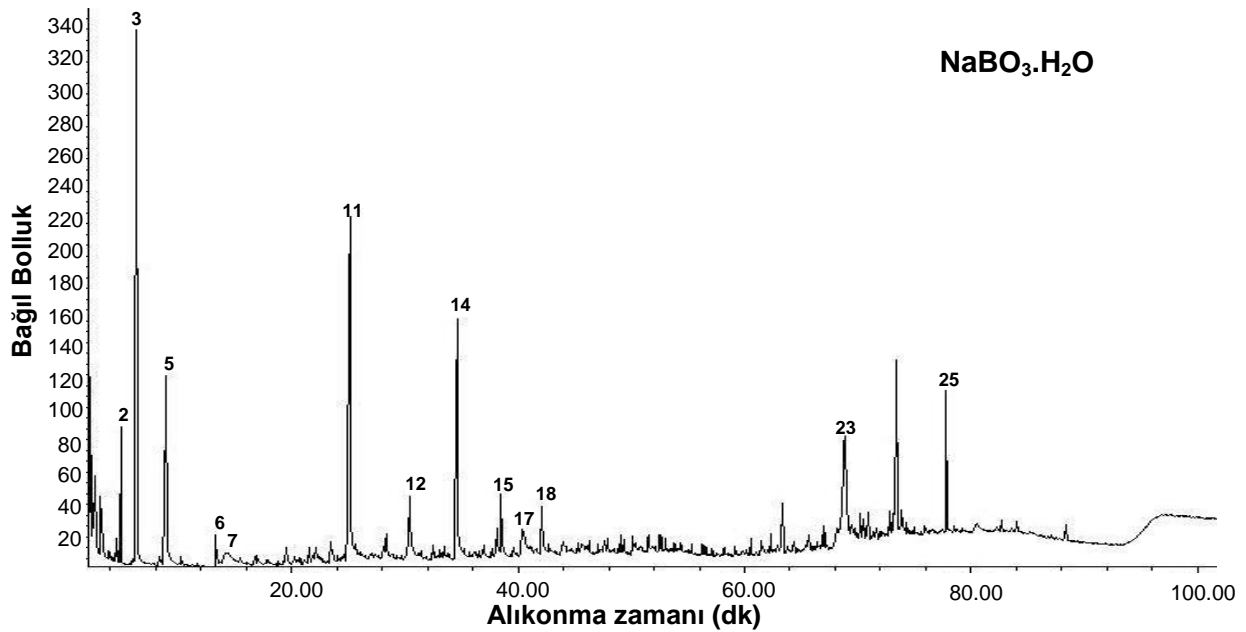
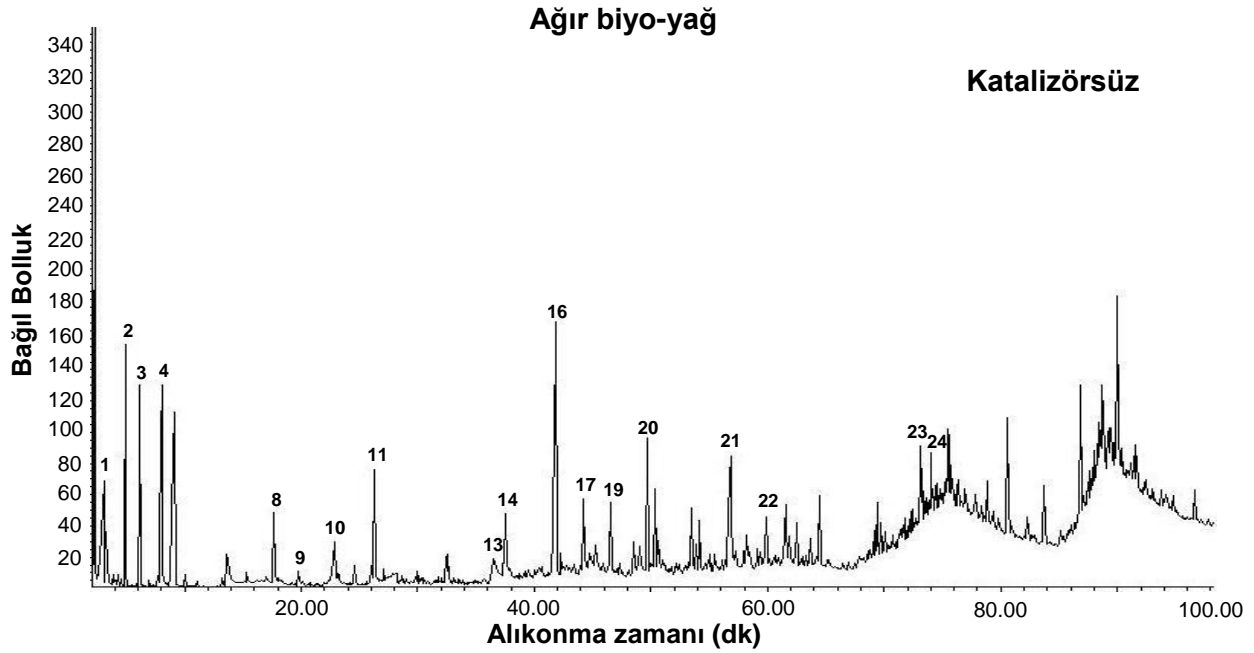
Sonuçlar ve Tartışma



Şekil 4.39. Katalizörsüz ve sodyum perborat monohidrat (NaBO₃.H₂O) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen hafif biyo-yağların GC-MS spektrumları.

1)Asetik asit, 2)Furfural, 3)2-Metil-2-siklopenten-1-on, 4)1-(2-Furanil)etanon, 5)2,5-Hekzandion, 6)5-Metilfurfural, 7)Fenol, 8)2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on 9)2-Metilfenol, 10)2-Metoksifenol, 11)3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on, 12)3,4-Dimetilfenol, 13)1,2-Benzendiol, 14)5-(Hidroksimetil)furfural, 15)4-Etil-2-metoksifenol, 16)4-Metil-1,2-benzendiol, 17)2,6-Dimetoksifenol, 18)Vanilin, 19)3-Hidroksi-4-metoksibenzoik asit, 20)Bütillenmiş hidroksitoluen, 21)4-Hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehit, 22)1-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)etanon, 23)1-(2,4,6-Trihidroksifenil)-2-pentanon

Sonuçlar ve Tartışma



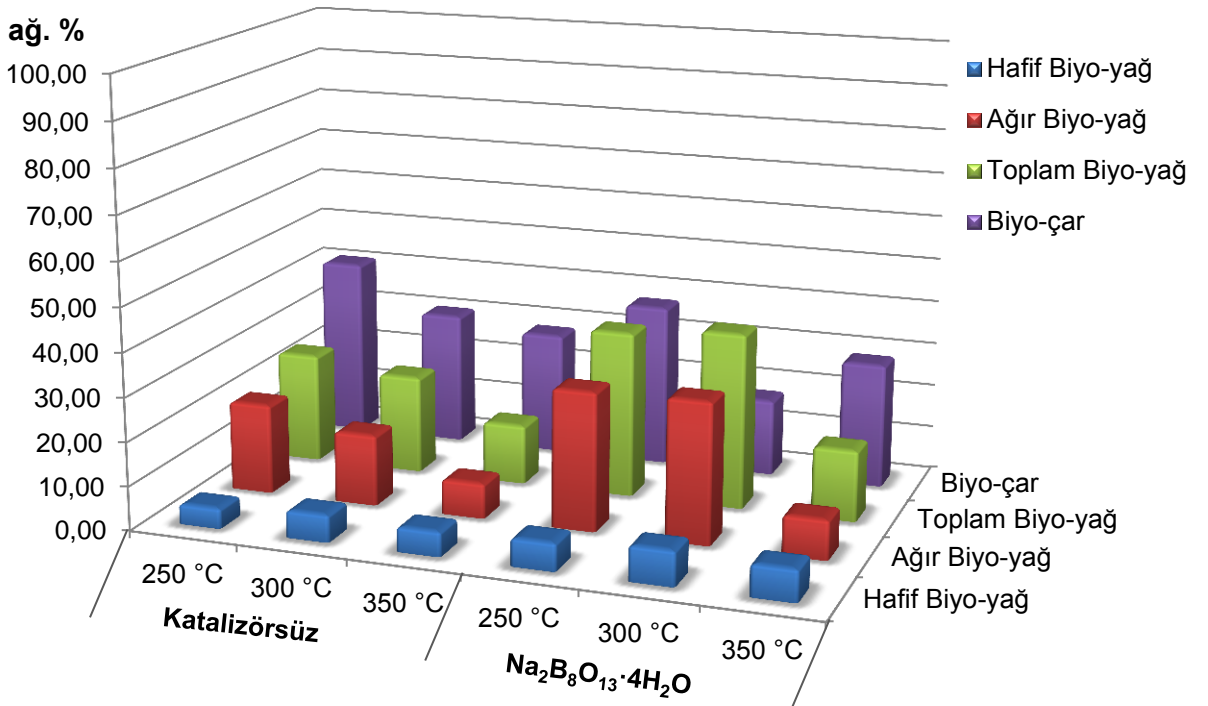
Şekil 4.40. Katalizörsüz ve sodyum perborat monohidrat (NaBO₃.H₂O) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen ağır biyo-yağların GC-MS spektrumları.

1)Asetik asit, 2)Toluen, 3)4-Metil-3-penten-2-on, 4)Furfural, 5)4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon, 6)2-Metil-2-siklopenten-1-on, 7)2-Bütoksietanol, 8)5-Metilfurfural, 9)Fenol, 10)2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on, 11)2-Metoksifenol, 12)2-Metoksi-4-metilfenol, 13)5-(Hidroksimetil)furfural 14)4-Etil-2-metoksifenol, 15)2-Metoksi-4-propilfenol, 16)2,6-Dimetoksifenol, 17)Vanilin, 18)2-Metoksi-4-(1-propenil)fenol, 19)3-Hidroksi-4-metoksibenzoik asit, 20)2,4-Bis(1,1-dimiletetil)fenol, 21)4-Hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehit, 22)1-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)etanon, 23)(E)-9-Oktadekadienoik asit, 24)2,4,5,7-Tetrametilfenantren, 25)Bis(2-etilhekzil) ftalat

Sonuçlar ve Tartışma

4.3.4.3. Disodyum Oktaborat Tetrahidratın Etkisi

Disodyum oktaborat tetrahidratın ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) doğu kayını talaşlarının hidrotermal dönüşümündeki etkisi araştırılmış ve elde edilen ürün dağılımı katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerle karşılaştırılarak Şekil 4.41’de gösterilmiştir. Tüm sıcaklıklarda katalizör varlığında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen toplam biyo-yağ miktarı, katalizörsüz olarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen toplam biyo-yağ miktarlarından yüksektir. En yüksek toplam biyo-yağ miktarı 300°C ’de gerçekleştirilen deneyden elde edilmiştir. 300°C ’de $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ katalizörü varlığında elde edilen hafif biyo-yağ, ağır biyo-yağ, toplam biyo-yağ ve biyo-çar miktarları sırasıyla % 7,9; 32,1; 40,0 ve 17,5 olmuştur.



Şekil 4.41. Doğru kayını talaşından ağ. % 10 disodyum oktaborat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) katalizörü kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerle karşılaştırması.

Çizelge 4.15’de doğu kayını talaşından ağ. %10 $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ katalizörü varlığında elde edilen ürünlerin elementel bileşimi gösterilmiştir. $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kullanımı hafif biyo-yağ hariç diğer ürünlerin karbon içeriğini artırırken oksijen

Sonuçlar ve Tartışma

içeriğini azaltmıştır. Hafif biyo-yağın H/C oranı artarken ağır biyo-yağ ve biyo-çarın H/C oranı azalmıştır. En yüksek ısıl değer $25,20 \text{ MJ.kg}^{-1}$ olarak ağır biyo-yağda gözlenmiştir. $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ katalizör olarak kullanıldığı durumda elde edilen biyo-çarın üst ısıl değeri hammaddeye göre yaklaşık % 60 oranında artış gösterirken katalizörsüz olarak elde edilen biyo-çara göre yaklaşık % 10 oranında artış göstermiştir.

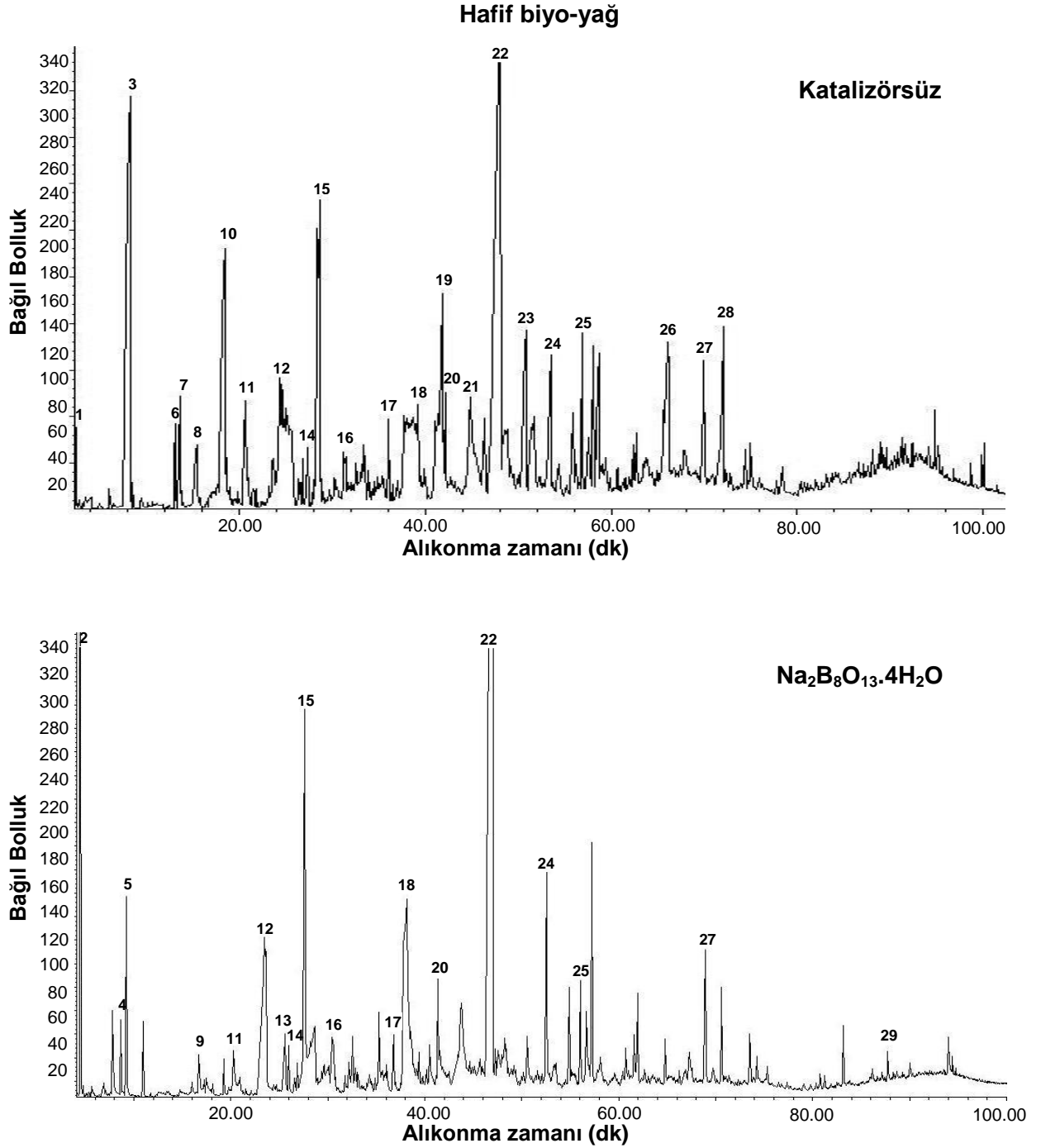
Çizelge 4.15. Doğu kayını talaşının 300°C 'de disodyum oktaborat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ürünlerin elementel analizi.

Ürün Tipi	Katalizör	% C	% H	% O ^a	H/C	O/C	ÜİD (MJ/kg)
Hammadde	-	44,68	6,08	49,24	1,63	0,83	14,99
Hafif Biyo-yağ	-	60,09	6,02	33,89	1,20	0,42	22,86
Hafif Biyo-yağ	$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	57,87	6,52	35,61	1,35	0,46	22,52
Ağır Biyo-yağ	-	60,12	6,96	32,92	1,39	0,41	24,38
Ağır Biyo-yağ	$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	64,05	6,20	29,75	1,16	0,35	25,20
Biyo-çar	-	61,30	4,94	33,77	0,97	0,41	21,74
Biyo-çar	$\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	65,04	5,10	29,86	0,94	0,34	23,94

^a farktan

Şekil 4.42'de hafif biyo-yağlara ait toplam iyon kromatogramları gösterilmiştir. Furfural, 5-metil furfural, 5-(hidroksimetil)-furfural ve vanilin gibi bileşikler sadece termal olarak gerçekleştirilen hafif biyo-yağda bulunurken toluen ve p-ksilen yalnızca katalizör varlığında görülmüştür. Ayrıca hafif biyo-yağ içerisindeki fenolik bileşiklerin miktarı katalizörsüz olandan daha fazla olmuştur. 2,6-dimetoksifenol, 1,2-benzendiol ve 2-hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on bileşikleri bağıl miktarları katalizörlü deneyde fazla olan bileşiklerdir. Şekil 4.43'deki ağır biyo-yağlara ait kromatogramlar incelendiğinde, $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ katalizörü varlığında elde edilen 4-metil-3-penten-2-on bileşiğinin bağıl miktarının fazla olduğu görülmektedir. 2,6-dimetoksifenol bileşiğinin bağıl miktarı hem katalizörsüz hem de katalizörlü deneyde fazladır. Furfural, 5-(hidroksimetil)furfural, 2-metoksifenol, asetik asit, vanilin, 2,4-bis(1,1-dimetiletıl)fenol ve 4-hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehit ve gibi bileşikler sadece katalizörsüz olarak elde edilen ağır biyo-yağda bulunurken 2,6-dimetil-2,5-heptadien-4-on, 1-(2-butenil)-2,3-dimetilbenzen ve antioksidant madde olan butillenmiş hidroksitoluen (BHT) yalnızca katalizör varlığında görülmüştür.

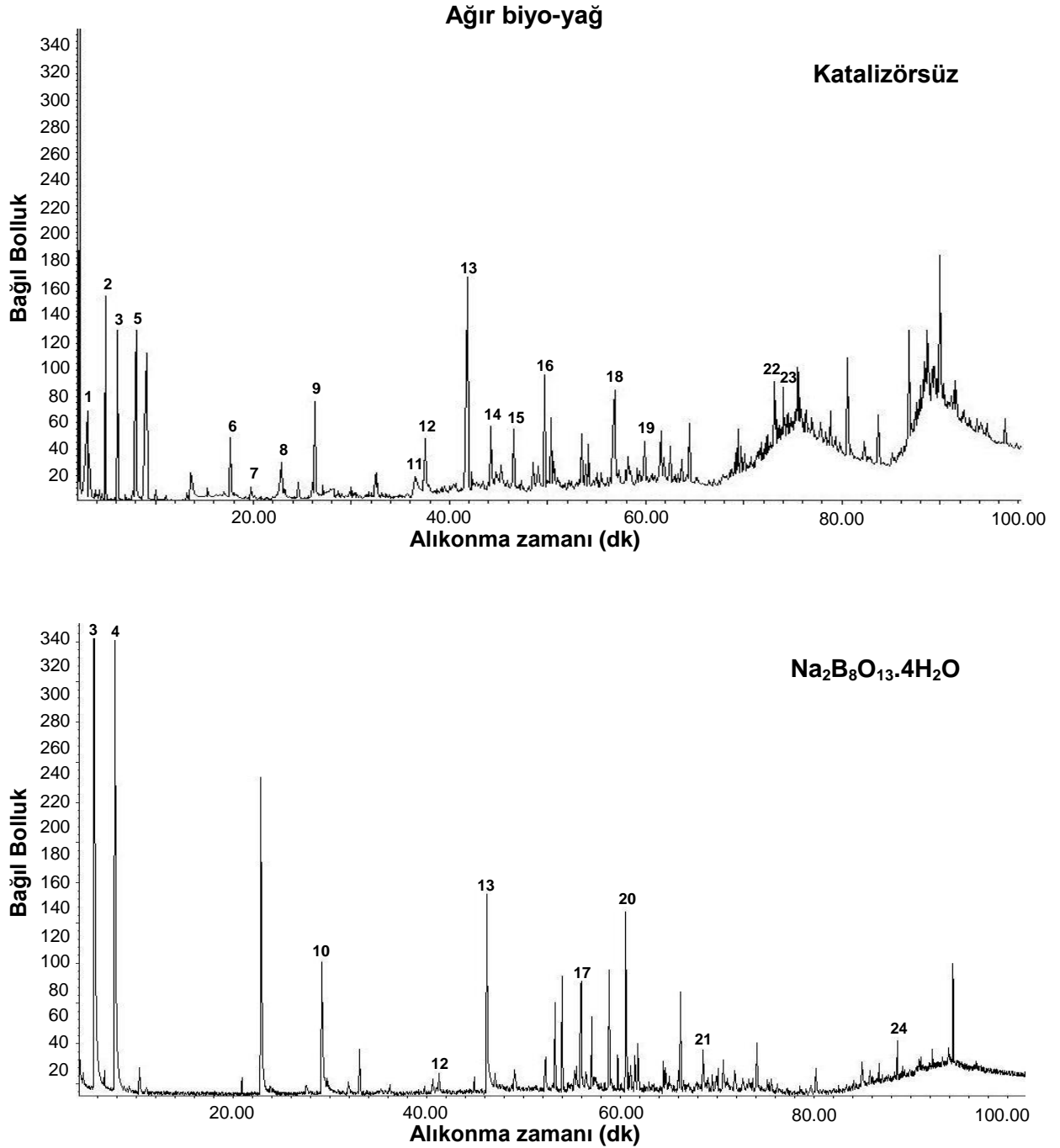
Sonuçlar ve Tartışma



Şekil 4.42. Katalizörsüz ve disodyum oktaborat tetrahidrat (Na₂B₈O₁₃.4H₂O) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen hafif biyo-yağların GC-MS spektrumları.

1)Asetik asit, 2)Toluen, 3)Furfural, 4)Etilbenzen, 5)p-Ksilen, 6)2-Metil-2-siklopenten-1-on, 7)1-(2-Furanil)etanon, 8)2,5-Hekzandion, 9)1-Etil-2-metilbenzen, 10)5-Metilfurfural, 11)Fenol, 12)2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on, 13)2-Hidroksi-3,4-dimetil-2-siklopenten-1-on 14)2-Metilfenol, 15)2-Metoksifenol, 16)3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on, 17)3,4-Dimetilfenol, 18)1,2-Benzendiol, 19)5-(Hidroksimetil)furfural, 20)4-Etil-2-metoksifenol, 21)4-Metil-1,2-benzendiol, 22)2,6-Dimetoksifenol, 23)Vanilin, 24)3-Hidroksi-4-metoksibenzoik asit, 25)Bütillenmiş hidroksitoluen, 26)4-Hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehit, 27)1-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)etanon, 28)1-(2,4,6-Trihidroksifenil)-2-pentanon, 29)Oktadekanoik asit

Sonuçlar ve Tartışma



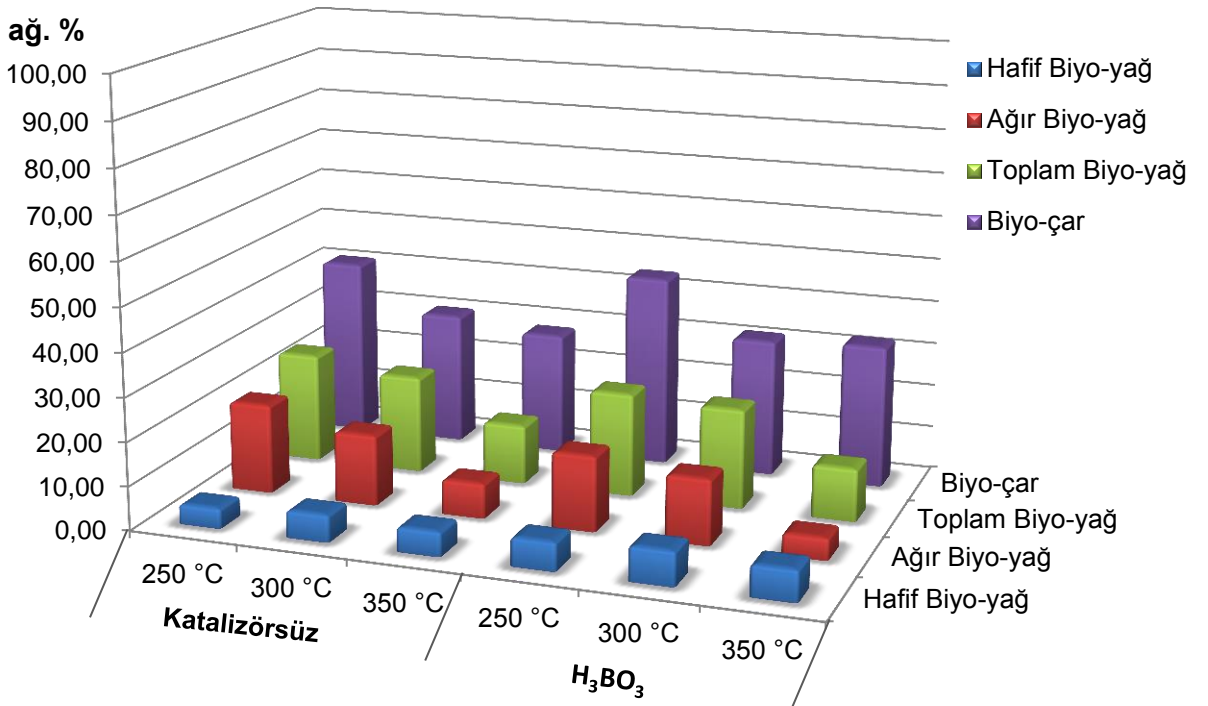
Şekil 4.43. Katalizörsüz ve disodyum oktaborat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) katalizörü varlığında 300°C 'de elde edilen ağır biyo-yağların GC-MS spektrumları.

1)Asetik asit, 2)Toluen, 3)4-Metil-3-penten-2-on, 4)4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon, 5)Furfural, 6)5-Metilfurfural, 7)Fenol 8)2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on, 9)2-Metoksifenol, 10)2,6-Dimetil-2,5-heptadien-4-on, 11)5-(Hidroksimetil)furfural 12)4-Etil-2-metoksifenol, 13)2,6-Dimetoksifenol, 14)Vanilin, 15)3-Hidroksi-4-metoksibenzoik asit, 16)2,4-Bis(1,1-dimetiletil)fenol, 17)Bütillenmiş hidroksitoluen, 18)4-Hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehit, 19)1-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)etanon 20)1-(2-Bütenil)-2,3-dimetilbenzen, 21)1-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)etanon, 22)(E)-9-Oktadekadienoik asit, 23)2,4,5,7-Tetrametilfenantren, 24)Sikloheksadekan

Sonuçlar ve Tartışma

4.3.4.4. Borik Asitin Etkisi

Doğu kayını talaşından 250, 300 ve 350°C sıcaklıklarda katalizörsüz ve ağ. % 10 borik asit (H_3BO_3) katalizörü kullanılması durumunda elde edilen ürünlerin verimleri Şekil 4.44.'de gösterilmiştir. Diğer katalizörlerde en yüksek toplam biyo-yağ verimi 300°C'de elde edilirken H_3BO_3 'in kullanılması durumunda 250°C'de elde edilmiştir. Ürün dağılımı incelendiğinde eğilimin farklı olduğu, sıcaklığın 250°C'den 300°C'ye çıkarılmasıyla elde edilen biyo-yağ miktarında azalma olduğu görülmüştür. 250°C'de elde edilen toplam biyo-yağ miktarı % 23,7 iken 300°C'de azalarak % 22,8 değerini almıştır. $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$, $NaBO_3 \cdot H_2O$ ve $Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$ katalizörleriyle 300°C'de elde edilen toplam biyo-yağ miktarı ise % 40,9; 38,7 ve 40,0'dır.



Şekil 4.44. Doğu kayını talaşından ağ. % 10 borik asit (H_3BO_3) katalizörü kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerle karşılaştırması.

Çizelge 4.16'da doğu kayını talaşından ağ. %10 H_3BO_3 varlığında elde edilen ürünlerin elementel bileşimleri ve üst ısıl değerleri verilmiştir. H_3BO_3 kullanımı ile hafif biyo-yağın karbon içeriği az miktarda azalırken oksijen içeriği artmış, üst ısıl

Sonuçlar ve Tartışma

değeri azalmıştır. Diğer ürünlerin içerikleri ve üst ısıl değerleri çok fazla değişiklik göstermemiştir. H_3BO_3 kullanımı sonucunda elde edilen ürünlerden en yüksek ısıl değer 23,11 MJ/kg olarak ağır biyo-yağda gözlenirken katalizörsüz olarak elde edilen ağır biyo-yağın üst ısıl değeri daha yüksektir (24,38 MJ/kg).

Çizelge 4.16. Doğu kayını talaşının 300°C'de borik asit (H_3BO_3) katalizörü varlığında hidrotermal dönüşümünden elde edilen ürünlerin elementel analizi.

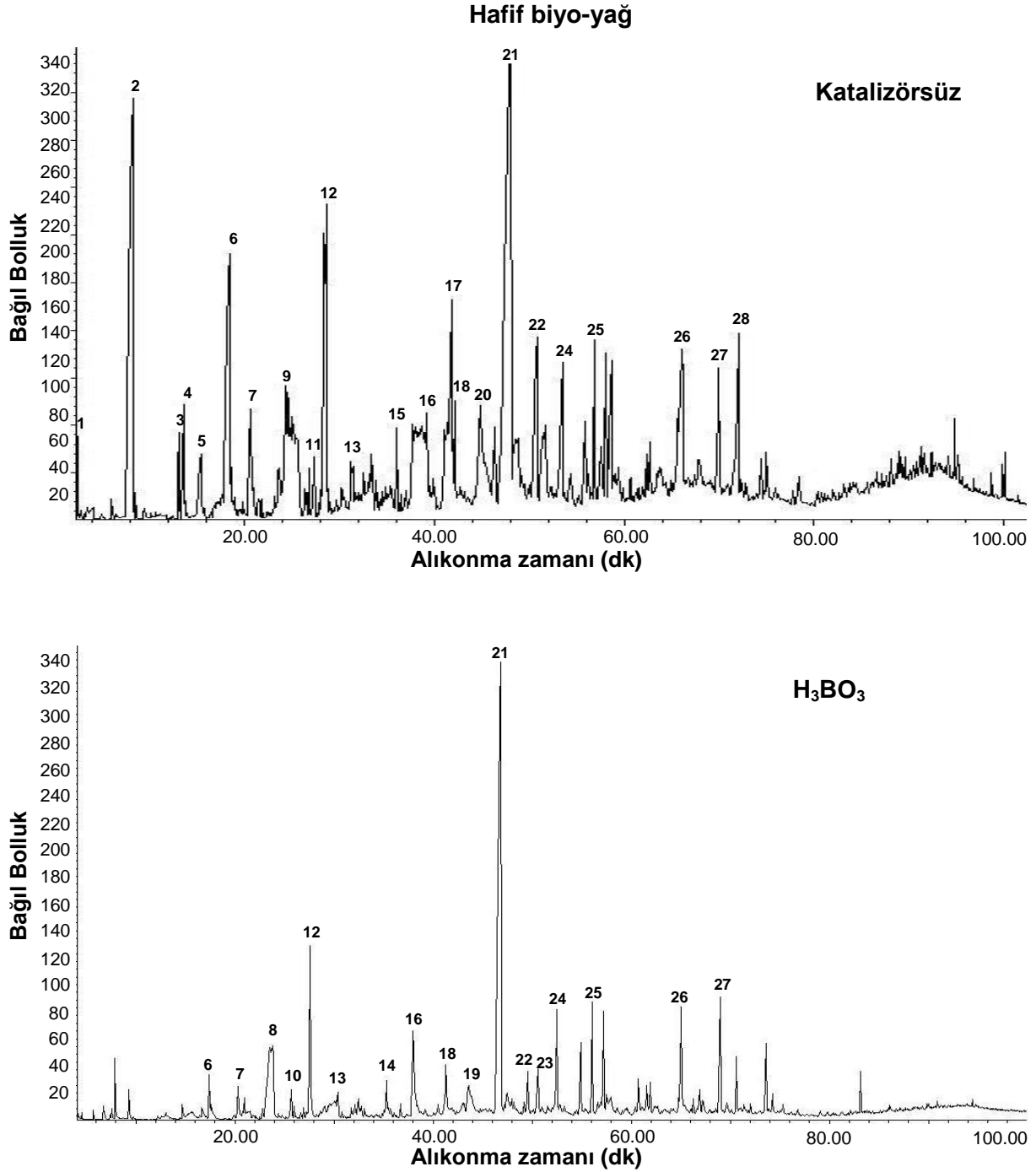
Ürün Tipi	Katalizör	% C	% H	% O ^a	H/C	O/C	ÜİD (MJ/kg)
Hammadde	-	44,68	6,08	49,24	1,63	0,83	14,99
Hafif Biyo-yağ	-	60,09	6,02	33,89	1,20	0,42	22,86
Hafif Biyo-yağ	H_3BO_3	58,62	5,92	35,46	1,21	0,45	21,94
Ağır Biyo-yağ	-	60,12	6,96	32,92	1,39	0,41	24,38
Ağır Biyo-yağ	H_3BO_3	61,48	5,73	32,79	1,12	0,40	23,11
Biyo-çar	-	61,30	4,94	33,77	0,97	0,41	21,74
Biyo-çar	H_3BO_3	62,65	5,04	32,31	0,97	0,39	22,60

^a farktan

Hafif biyo-yağlara ait GC-MS kromatogramları Şekil 4.45'de gösterilmiştir. H_3BO_3 kullanılarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen hafif biyo-yağın içeriğindeki fenol, 2-metoksifenol, 1,2-benzendiol ve vanilin miktarı katalizörsüz deneyden elde edilen hafif biyo-yağda daha fazla iken 2,6-dimetoksifenol, 3-hidroksi-4-metoksibenzoik asit, 4-hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehit, 1-(4-hidroksi-3,5-dimetoksifenil)etanon ve butillenmiş hidroksitoluen bileşiğinin bağlı miktarı katalizörlü deneyde daha yüksektir. 5-Metilfurfural bileşiği hem katalizörsüz hem de katalizörlü deneylerde gözlenen bileşikler arasındadır.

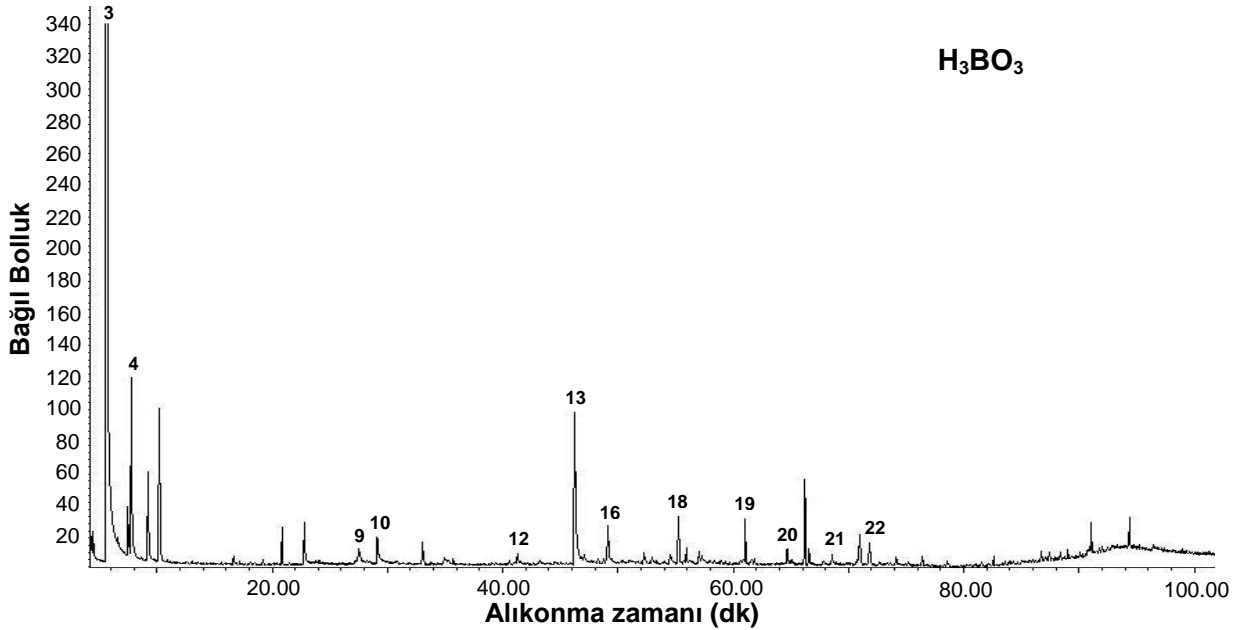
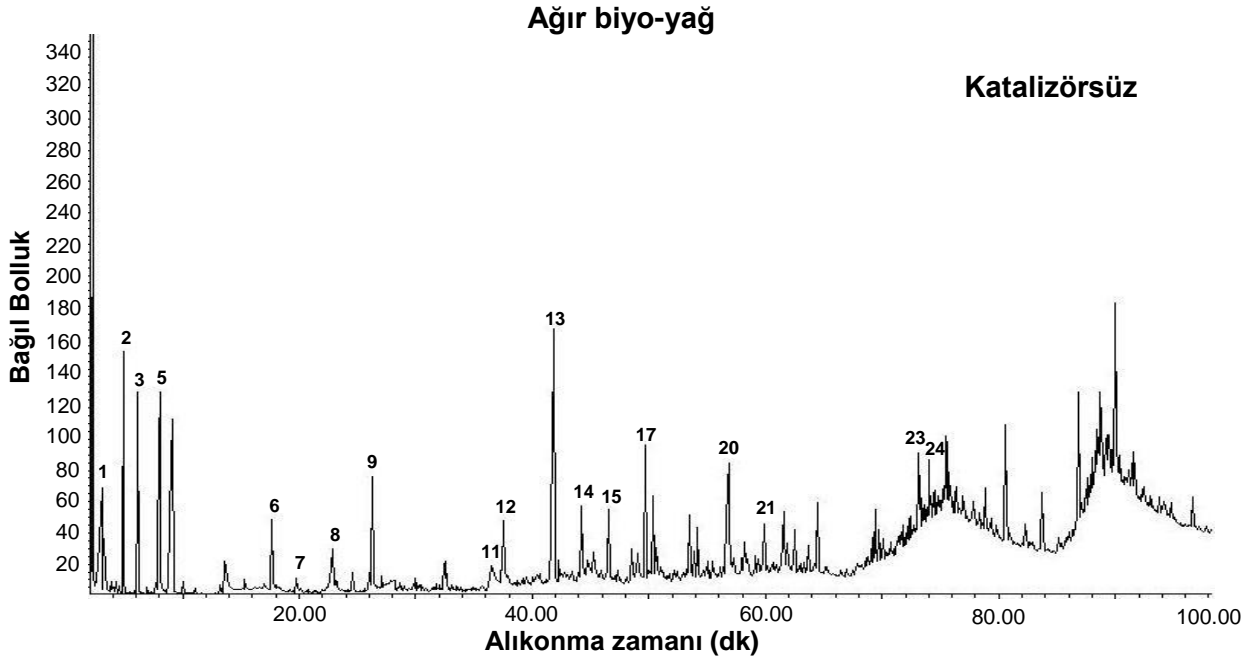
Ağır biyo-yağlara ait GC-MS kromatogramları Şekil 4.46'da gösterilmiştir. Katalizör kullanılan deneyden elde edilen ağır biyo-yağda 4-metil-3-penten-2-on bileşiğindeki artış dikkat çekmektedir. 2,6-dimetoksifenol bileşiğinin bağlı oranı hem katalizörsüz hem de katalizörlü deneyde fazladır. H_3BO_3 katalizör olarak kullanılması sonucu 4-hidroksi-4-metil-2-pentanon, 2,6-dimetil-2,5-heptadien-4-on, tetradekan, pentadekan, hegzadekan ve oktadekan bileşikleri gözlenirken katalizörsüz olarak elde edilen ağır biyo-yağda bu bileşiklere rastlanmamıştır.

Sonuçlar ve Tartışma



Şekil 4.45. Katalizörsüz ve borik asit (H₃BO₃) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen hafif biyo-yağların GC-MS spektrumları.

1)Asetik asit, 2)Furfural, 3)2-Metil-2-siklopenten-1-on, 4)1-(2-Furanil)etanon, 5)2,5-Hekzandion, 6)5-Metilfurfural, 7)Fenol, 8)3-Metil-1,2-siklopentandion, 9)2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on, 10)2-Hidroksi-3,4-dimetil-2-siklopenten-1-on, 11)2-Metilfenol, 12)2-Metoksifenol, 13)3-Etil-2-hidroksi-2-siklopenten-1-on, 14)2-Metoksi-4-metilfenol, 15)3,4-Dimetilfenol, 16)1,2-Benzendiol, 17)5-(Hidroksimetil)furfural, 18)4-Etil-2-metoksifenol, 19)Hidrokinon, 20)4-Metil-1,2-benzendiol, 21)2,6-Dimetoksifenol, 22)Vanilin, 23)1-(3-Hidroksifenil)etanon, 24)3-Hidroksi-4-metoksibenzoik asit, 25)Bütillenmiş hidroksitoluen, 26)4-Hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehit, 27)1-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)etanon, 28)1-(2,4,6-Trihidroksifenil)-2-pentanon



Şekil 4.46. Katalizörsüz ve borik asit (H₃BO₃) katalizörü varlığında 300°C'de elde edilen ağır biyo-yağların GC-MS spektrumları.

1)Asetik asit, 2)Toluen, 3)4-Metil-3-penten-2-on, 4)4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon, 5)Furfural, 6)5-Metilfurfural, 7)Fenol 8)2-Hidroksi-3-metil-2-siklopenten-1-on, 9)2-Metoksifenol, 10)2,6-Dimetil-2,5-heptadien-4-on, 11)5-(Hidroksimetil)furfural 12)4-Etil-2-metoksifenol, 13)2,6-Dimetoksifenol, 14)Vanilin, 15)3-Hidroksi-4-metoksibenzoik asit, 16)Tetradekan 17)2,4-Bis(1,1-dimetiletil)fenol, 18)Pentadekan, 19)Hekzadekan, 20)4-Hidroksi-3,5-dimetoksibenzaldehit, 21)1-(4-Hidroksi-3,5-dimetoksifenil)etanon, 22)Oktadekan, 23)(E)-9-Oktadekadienoik asit, 24)2,4,5,7-Tetrametilfenantren

5. SONUÇLAR

Biyokütle kaynağı olarak kullanılan sarıçam ve doğu kayını talaşlarına kısmi analiz (nem tayini, uçucu madde tayini, kül tayini, sabit karbon miktarı tayini) ile kimyasal bileşen analizi (ekstraktif madde, lignin, selüloz ve hemiselüloz tayini) gerçekleştirilmiştir. Sarıçam talaşının ekstraktif, selüloz ve lignin içeriği daha fazlayken, hemiselüloz miktarı doğu kayını talaşındakinden daha az olarak bulunmuştur. Kısmi analiz sonuçlarından ise doğu kayını talaşının daha yüksek oranda nem ve kül içeriğine ve daha az oranda sabit karbon içeriğine sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Hammaddelerin elementel analiz sonuçlarına bakıldığında, sarıçam talaşının karbon ve hidrojen içeriğinin doğu kayını talaşından daha yüksek olduğu görülmektedir. Oksijen içeriği bakımından ise doğu kayını talaşı daha zengindir. Sarıçam talaşının üst ısıl değeri ($17,54 \text{ MJ.kg}^{-1}$) doğu kayını talaşının üst ısıl değerinden ($14,99 \text{ MJ.kg}^{-1}$) daha yüksek bulunmuştur.

Biyokütlenin hidrotermal dönüşümünde katalizör olarak kullanılan kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sodyum perborat monohidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), disodyum oktaborat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve borik asit (H_3BO_3) karakterizasyonu BET yüzey alanı ve XRD analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. En yüksek yüzey alanı $25,53 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ile sodyum perborat monohidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) bileşiğine ait iken en düşük yüzey alanı $1,25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ile borik asite (H_3BO_3) aittir. XRD patern analizi ile katalizörlerinin yapıları aydınlatılmıştır.

Hidrotermal işlem için sıcaklık 250, 300, 350°C seçilmiş ve bu sıcaklıklarda oluşan maksimum basınçlarda (4,0, 8,5, 16,5 MPa) deneyler önce katalizörsüz olarak daha sonra katalizörler varlığında gerçekleştirilerek elde edilen ürünlerin miktarları saptanmıştır.

Katalizörlerin etkisinin ortaya koyulabilmesi için biyo-yağ verimi esas alınmıştır. Biyo-yağ veriminin maksimum olduğu katalizör miktarı her iki odun türünde de kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) seçilerek katalizör miktarının (ağ. 5, 10, 20 %) ürün dağılımına etkisi incelenmiştir. Hem sarıçam hem de doğu kayını talaşında en uygun katalizör miktarı ağ. % 10 olarak saptanmıştır.

Sonuçlar

Kolemanit katalizörü varlığında hidrotermal işleme elde edilen biyo-yagliara elementel, GC-MS, FTIR, ¹H-NMR analizleri yapılmıştır. Biyo-çarların katarizasyonu ise elementel, FTIR ve SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

Sarıçam talaşında kolemanitin katalizör olarak kullanılması toplam biyo-yag miktarını tüm sıcaklıklarda arttırmıştır. En yüksek toplam biyo-yag miktarı 300°C'de ağ. % 39,0 iken biyo-çar miktarı ağ. % 17,5'dir. Katalizörsüz olarak elde edilen toplam biyo-yag miktarı 300°C'de ağ. % 24,6 olup kolemanit ile artış % 58'dir. Kolemanitin katalizör olarak kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin O/C oranları hammaddeden daha düşüktür. Bu da bize hidrotermal işlemin önemli derecede oksijen uzaklaştırmaya yol açtığını göstermektedir. Kolemanit katalizörü varlığında elde edilen ürünlerin üst ısıl değerleri hammaddeden daha fazladır. Elde edilen H/C oranları biyo-yaglarda katalizörsüz olanlardan daha yüksek iken biyo-çarda daha düşüktür. Bu durum bize kolemanit varlığında elde edilen biyo-yagların daha az aromatik içeriğe, biyo-çarların ise daha yüksek aromatik içeriğe sahip olduğunu göstermektedir.

Sarıçam talaşında kolemanitin katalizör olarak kullanıldığı durumda elde edilen biyo-çarın üst ısıl değeri hammaddeye göre yaklaşık % 60 oranında artış gösterirken katalizörsüz olarak elde edilen biyo-çara göre yaklaşık % 20 oranında artış göstermiştir.

Sarıçam talaşından kolemanit (CaB₃O₄(OH)₃·H₂O), sodyum perborat monohidrat (NaBO₃·H₂O), disodyum oktaborat tetrahidrat (Na₂B₈O₁₃·4H₂O) ve borik asit (H₃BO₃) kullanılmasıyla elde edilen en yüksek toplam biyo-yag verimleri sırasıyla, % 39,0, 40,2, 34,9 ve 24,2'dir. Katalizörsüz olarak elde edilen en yüksek toplam biyo-yag miktarı ise % 24,6'dır. Borik asitte en yüksek toplam biyo-yag 250°C'de elde edilirken diğerlerinde 300°C'de elde edilmiştir.

Borik asitin katalizör olarak kullanılması durumunda sıcaklığın 250°C'den 300°C'ye çıkmasıyla biyo-yag verimleri azalmıştır.

Kolemanit doğu kayını talaşında da sarıçam talaşına benzer katalitik etki göstermiştir. Toplam biyo-yag miktarı kolemanit kullanılması ile tüm sıcaklıklarda artmıştır. Elde edilen en yüksek toplam biyo-yag miktarı 300°C'de ağ. % 40,9 iken biyo-çar miktarı ağ. % 14,5'dir. Katalizörsüz elde edilen toplam biyo-yag miktarı 300°C'de ağ. % 22,4 olup kolemanit ile artış % 82,5'dir. Hafif biyo-yag ve ağır biyo-

Sonuçlar

yağlardaki oksijen içeriği hammaddeden oldukça düşüktür. Hammadde için O/C oranı 0,83 iken kolemanitin katalizör olarak kullanılmasıyla ürünlerin O/C oranları azalmıştır.

Doğu kayını talaşından kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sodyum perborat monohidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), disodyum oktaborat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve borik asit (H_3BO_3) katalizörlerinin kullanılmasıyla elde edilen en yüksek toplam biyo-yağ verimleri sırasıyla, % 40,9, 38,7, 40,0 ve 22,8'dir Katalizörsüz olarak elde edilen en yüksek toplam biyo-yağ miktarı ise % 25,1'dir. Borik asitte en yüksek toplam biyo-yağ 250°C 'de elde edilirken diğerlerinde 300°C 'de elde edilmiştir.

Sarıçam talaşından 300°C 'de katalizörsüz ve kolemanit katalizörü varlığında elde edilen hafif biyo-yağ ve ağır biyo-yağ içeriğindeki bileşiklerin aydınlatılması için GC-MS analizi gerçekleştirilmiştir. Furfural ve 5-metilfurfural katalizörsüz deneylerde gözlenirken kolemanit varlığında gözlenmemiştir. Katalizörsüz ve kolemanit katalizörü varlığında elde edilen hafif biyo-yağlarda fenolik bileşiklerin temel bileşikler olduğunu söyleyebiliriz. Fenolik bileşiklerden 2-metoksifenol, 1,2-benzendiol ve 4-metil-1,2-benzendiol öne çıkan bileşiklerdir. Ağır biyo-yağlar ise fenol, aldehit, keton, asit ve benzen türevlerini içermektedir. 4-Metil-3-penten-2-on, 2-metoksifenol ve (Z,Z)-9,12-oktadekadienoik asit öne çıkan bileşiklerdir. 4-Metil-3-penten-2-on bileşiğinin ağır biyo-yağdaki bağlı miktarı katalizörsüz olandan daha fazladır.

Elde edilen biyo-yağlar hem sarıçam hem de doğu kayını talaşında benzer içeriğe sahip olup katalizör kullanımı ile elde edilen ürünlerin miktarları değişiklik göstermiştir.

Her iki biyokütle türünde de kolemanit katalizörü varlığında elde edilen ürünlerin FTIR spektrumları katalizörsüz olarak elde edilen ürünlerin spektrumlarıyla benzerlik göstermektedir. Bu durum ürünlerin aynı fonksiyonel gruplara sahip olması ile açıklanabilir. Ayrıca biyo-yağların FTIR karakterizasyonu ile elde edilen sonuçlar GC-MS analizi ile uyum içerisindedir.

NMR analizi ile biyo-yağ içeriğindeki aromatik ve alifatik türler ortaya koyulabilmektedir. Kolemanit katalizör olarak kullanılmasıyla elde edilen biyo-yağlara $^1\text{H-NMR}$ analizi gerçekleştirilmiştir. Biyo-yağlar çeşitli hidrokarbonların

Sonuçlar

karışımından oluştuğundan bileşiklerin kimyasal kayma değerleri karışımdan etkilenmiştir. ¹H-NMR analizleri GC-MS sonuçlarını desteklemektedir.

Katalizörsüz ve kolemanit katalizörü varlığında elde edilen biyo-çarların SEM fotoğrafları incelenip hammaddenin SEM görüntüleri ile karşılaştırılmıştır. Hem hidrotermal işlem sıcaklığı hem de kolemanit kullanımı biyo-çarların yüzey yapısını etkilemiştir. Kolemanit katalizörü varlığında sıcaklığın artmasıyla yüzeyde bazı küçük oyuklar oluşmuş ve yüzeyin gözenekliliği artmıştır.

Kullanılan bor mineral ve bileşikleri biyokütlenin hidrotermal dönüşümünde katalitik etki göstermekle birlikte katalitik aktiviteleri biyokütle çeşidine ve sıcaklığa bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Toplam biyo-yağ açısından en yüksek verim sarıçam talaşında sodyum perborat monohidrat ile elde edilirken doğu kayını talaşında kolemanit ile elde edilmiştir. En düşük biyo-yağ verimi ise her iki biyokütle kaynağı için de borik asitte elde edilmiştir.

Sarıçam ve doğu kayını talaşlarının biyokütle kaynağı olarak kullanıldığı durumda da en yüksek üst ısıl değer ağır biyo-yağlarda gözlenmiştir. Doğu kayını talaşı için bu değer 25,21 MJ.kg⁻¹ iken sarıçam talaşı için 28,37 MJ.kg⁻¹'dir.

Gerçekleştirilen çalışma sonucunda, endüstriyel açıdan fazla bir değeri olmayan odun talaşlarının hidrotermal dönüşümü ile elde edilen biyo-yağlar enerji içeriği yüksek olduğundan doğrudan yakıt olarak ya da değerli kimyasalların eldesinde kullanılabilir. Biyo-çarlar ise yüksek ısıl değeri, yüksek karbon içeriği ve düşük oksijen içeriği ile katı yakıt olarak ya da atık suların arıtılmasında absorbent olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Akalın, M.K., Tekin, K., Karagöz, S., Hydrothermal liquefaction of cornelian cherry stones for bio-oil production, *Bioresource Technology*, 110, 682-687, **2012**
- Akalın, M.K., *Tütün Artığının Katalitik Pirolyzi*, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, **2011**
- Akhtar, J., Kuang, S.K., Amin, N.S., Liquefaction of empty palm fruit bunch (EPFB) in alkaline hot compressed water, *Renewable Energy*, 35, 1220-1227, **2010**
- Alba, L.G., Torri, C., Samorì, C., van der Spek, J., Fabbri, D., Kersten, S.R.A., Brillman, D.W.F., Hydrothermal treatment (HTT) of microalgae: Evaluation of the process as conversion method in an algae biorefinery concept, *Energy & Fuels*, 26, 1, 642-657, **2012**
- Amen-Chen, C., Pakdel, H., Roy, C., Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review, *Bioresource Technology*, 79, 277-299, **2001**
- Baccile, N., Laurent, G., Babonneau, F., Fayon, F., Titirici, M-M.; Antonietti, M., Structural characterization of hydrothermal carbon spheres by advanced solid-state MAS ¹³C NMR investigations, *The Journal of Physical Chemistry B*, 113, no. 22, 9644-9654, **2009**
- Basu, P., *Biomass Gasification and Pyrolysis*, Academic Press, Boston, **2010**
- Biermann C.J., 2-Wood and fiber fundamentals, *Handbook of pulping and papermaking*, Second Edition, Academic Press, San Diego, 13-54, **1996**
- Bobleter, O., Hydrothermal degradation of polymers derived from plants, *Progress in Polymer Science*, 19, 797-841, **1994**
- Bond, J.Q., Alonso, D.M., Wang, D., West, R.M., Dumesic, J.A., Integrated catalytic conversion of gamma-valerolactone to liquid alkenes for transportation fuels, *Science*, 327, no. 5969, 1110-1114, **2010**
- Bridgwater, A.V., Biomass fast pyrolysis, *Thermal Science*, 8, 2, 21-49, **2004**
- Bridgwater, A.V., Meier, D., Radlein, D., An overview of fast pyrolysis of biomass, *Organic Geochemistry*, 30, no.12, 1479-1493, **1999**
- Bridgwater, A.V., *Upgrading fast pyrolysis liquids, thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals and power*, (eds: Brown, R. C.), Department of Mechanical Engineering, Iowa State University, 157-199, **2011**
- Brown, T.M., Duan, P., Savage, P.E., Hydrothermal liquefaction and gasification of *Nannochloropsis sp.*, *Energy & Fuels*, 24, 3639-3646, **2010**
- Bröll, D., Kaul, C., Krämer, A., Krammer, P., Richter, T., Jung, M., Vogel, H., Zehner, P., Chemistry in supercritical water, *Angewandte Chemie International Edition*, 38, 2998-3014, **1999**
- Brunner, G., Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes. *The Journal of Supercritical Fluids*, 47, no. 3, 373-381, **2009**

Kaynaklar

- Cakan, R.D., Titirici, M-M., Antonietti, M., Cui, G., Maier, J., Hu, Y-S., Hydrothermal carbon spheres containing silicon nanoparticles: synthesis and lithium storage performance, *Chemical Communications*, 3759-3761, **2008**
- Cao, Y., Wu, J., Zhang, J., Li, H.Q., Zhang, Y., He, J.S., Room temperature ionic liquids (RTILs): A new and versatile platform for cellulose processing and derivatization, *Chemical Engineering Journal*, 147, 13-21, **2009**
- Changi, S., Zhu, M., Savage, P.E., Hydrothermal reaction kinetics and pathways of phenylalanine alone and in binary mixtures, *ChemSusChem*, 5, no. 9, 1743-1757, **2012**
- Collard, F.-X., Blin, J., Bensakhria, A., Valette, J., Influence of impregnated metal on the pyrolysis conversion of biomass constituents, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 213-226, **2012**
- Cortright, R.D., Davda, R.R., Dumesic, J.A., Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water, *Nature*, 418, 964-967, **2002**
- Demirbas, A., Pehlivan, E., Altun, T., Potential evolution of Turkish agricultural residues as bio-gas, bio-char and bio-oil sources, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, no. 5, 613-620, **2006**
- Demirbaş, A., Progress and recent trends in biofuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, 33, 1-18, 2007
- Di Blasi, C., Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, 47-90, **2008**
- Elliott, D.C., *Hydrothermal Processing, Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power*, (eds: Brown, R. C.), Department of Mechanical Engineering, Iowa State University, 200-231, **2011**
- Erlach, B., Harder, B., Tsatsaronis, G., Combined hydrothermal carbonization and gasification of biomass with carbon capture, *Energy*, 45, no. 1, 329-333, **2012**
- Gao, Y., Chen, H.-P., Wang, J., Shi, T., Yang, H.-P., Wang, X.-H., Characterization of products from hydrothermal liquefaction and carbonation of biomass model compounds and real biomass, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 39, 893-900, **2011**
- Gomes, J.A.N.F., Mallion, R.B., Aromaticity and ring currents, *Chemical Reviews*, 101, 5, 1349-1384, **2001**
- Goyal, H.B., Seal, D., Saxena, R.C., Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, no. 2, 504-517, **2008**
- Guo, Y., Wang, S.Z., Xu, D.H., Gong, Y.M., Ma, H.H., Tang, X.Y., Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, no. 1, 334-343, **2010**
- Gündüz, T., *Çevre Kimyası*. 1. Baskı. Gazi Kitabevi, Ankara, **2008**
- Horne, P.A., Williams, P.T., The effect of zeolite ZSM-5 catalyst deactivation during the upgrading of biomass-derived pyrolysis vapours, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 34, no. 1, 65-85, **1995**

Kaynaklar

Huber, G.W., Iborra, S., Corma, A., Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts and engineering, *Chemical Reviews*, 106, no. 9, 4044-4098, **2006**

Jamari, S.S., Howse, J.R., The effect of the hydrothermal carbonization process on palm oil empty fruit bunch, *Biomass and Bioenergy*, 47, 82-90, **2012**

Jáuregui, O., Galceran, M.T., Chapter 6 Phenols, *Handbook of Analytical Separations* (Eds: Kleiböhmer, W.), Elsevier Science B.V., 3, 175-236, **2001**

Jegers, H.E., Klein, M.T., Primary and secondary lignin pyrolysis reaction pathways, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 24, 173-183, **1985**

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

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

Jin, F. M., Kishita, A., Moriya, T., Enomoto, H., Kinetics of oxidation of food wastes with H₂O₂ in supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, 9, 251-262, **2001**

Jin, F., Cao, J., Kishida, H., Moriya, T., Enomoto, H., Impact of phenolic compounds on hydrothermal oxidation of cellulose, *Carbohydrate Research*, 342, 1129-1132, **2007**

Jin, F., Kishita, A., Moriya, T., Enomoto, H., Sato, N., A new process for producing Ca/Mg acetate deicer with Ca/Mg waste and acetic acid produced by wet oxidation of organic waste, *Chemistry Letters*, 1, 88-89, **2002**

Jin, F., Kishita, A., Moriya, T., Enomoto, H., Sato, N., Production of calcium acetate from acetic acid formed by SCWO of beef suet, *Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan*, 116, 265-71, **2000**

Jin, F., Kishita, A., Moriya, T., Enomoto, H., Sato, N., The production of acetate for use as a roadway deicer by wet oxidation of organic waste, ACS division of environmental chemistry preprints of extended abstracts, The 220th ACS National Meeting, 40, 73-9, **2000**

Jin, F., Zheng, J., Enomoto, H., Moriya, T., Sato, N., Higashijima, H., Hydrothermal process for increasing acetic acid yield from lignocellulosic wastes, *Chemistry Letters*, 31, 504-505, **2002**

Jin, F., Zhou, Z., Kishita, A., Enomoto, H., Hydrothermal conversion of biomass into acetic acid, *Journal of Materials Science*, 41, 1495-1501, **2006**

Jin, F., Zhou, Z., Moriya, T., Kishida, H., Higashijima, H., Enomoto, H., Controlling hydrothermal reaction pathways to improve acetic acid production from carbohydrate biomass, *Environmental Science and Technology*, 39, 1893-1902, **2005**

Kaynaklar

- Jones, J.M., Nawaz, M., Darvell, L.I., Ross, A.B., Pourkashanian, M., Williams, A., *Towards Biomass Classification For Energy Applications*, (Eds: Bridgwater, A.V., Boocock, D.G.B.), Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion, CPL Press, 1, 331–339, **2006**
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., Catalytic hydrothermal treatment of pine wood biomass: Effect of RbOH and CsOH on product distribution, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 1097-1102, **2005**
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment, *Fuel*, 84, 875-884, **2005**
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., Effect of Rb and Cs carbonates for production of phenols from liquefaction of wood biomass, *Fuel*, 83, 2293-2299, **2004**
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., Hydrothermal upgrading of biomass: Effect of K₂CO₃ concentration and biomass/water ratio on products distribution, *Bioresource Technology*, 97, 90-98, **2006**
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., Oshiki, T. Kishimoto, T., Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: analysis of liquid products, *Chemical Engineering Journal*, 108, 127-137, **2005**
- Karayılmazlar, S., Saraçoğlu, N., Çabuk, Y., Kurt, R., Biyokütlenin Türkiye’de enerji üretiminde değerlendirilmesi, *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 13, 19, 63-75, **2011**
- Klass, D.L., *biomass for renewable energy, fuels and chemicals*, Academic Press, USA, 199-209, 200-236, **1998**
- Klein, M.T., Virk, P.S., Modeling of Lignin Thermolysis, *Energy & Fuels*, 22, 2175-2182, **2008**
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.P., Bohn, A., Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 3358-3393, **2005**
- Kruse, A., Dinjus, E., Influence of salts during hydrothermal biomass gasification: the role of the catalysed water-gas shift reaction, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 219, 341-366, **2005**
- Kruse, A., Ebert, K.H., Chemical reactions in supercritical water - 1. pyrolysis of tert.-butylbenzene. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 100, 80–83. **1996**
- Kruse, A., Hydrothermal biomass gasification, *The Journal of Supercritical Fluids*, 47, no. 3, 391-399, **2009**
- Kruse, A., Maniam, P., Spieler, F., Influence of proteins on the hydrothermal gasification and liquefaction of biomass. 2. Model compounds, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 87-96, **2007**
- Kruse, A., Meier, D., Rimbrecht, P., Schacht, M., Gasification of pyrocatechol in supercritical water in the presence of potassium hydroxide, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 4842-4848, **2000**

Kaynaklar

Kruse, A., Supercritical water gasification, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, no. 2, 415–437, **2008**, doi: 10.1002/bbb.93

Kubo, S., *Nanostructured carbohydrate-derived carbonaceous materials*, Ph.D. Thesis, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Potsdam, Berlin, **2011**

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

Kumar, S., *Hydrothermal treatment for biofuels: Lignocellulosic biomass to bioethanol, biocrude and biochar*, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, Auburn University, Alabama, **2010**

Lee, I., Kim, M., Ihm, S., Gasification of glucose in supercritical water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 5, 1182-1188, **2002**

Li, D., Chen, L., Xu, D., Zhang, X., Ye, N., Chen, F., Chen, S., Preparation and characteristics of bio-oil from the marine brown alga *Sargassum patens* C. Agardh, *Bioresource Technology*, 104, 737-742, **2012**

Li, H., Hurley, S., Xu, C.B., Liquefactions of peat in supercritical water with a novel iron catalyst, *Fuel*, 90, 412–420, **2011**

Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C., Lu, Q., Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas, *Fuel Process Technology*, 85, 1201-1211, **2004**

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

Liu, C-F., Sun, R-C., Chapter 5: Cellulose, *cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels*, Elsevier, Amsterdam, 131-167, **2010**

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

Lu, F., Ralph, J., Chapter 6: Lignin, *cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels*, Elsevier, Amsterdam, 169-207, **2010**

Maher, K.D., Bressler, D.C., Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals, *Bioresource Technology*, 98, 2351-2368, **2007**

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

Mazaheri, H., Lee, K.T., Bhatia, S., Mohamed, A.R., Subcritical water liquefaction of oil palm fruit press fiber in the presence of sodium hydroxide: An optimisation study using response surface methodology, *Bioresource Technology*, 101, 9335-9341, **2010**

McKendry, P., Energy production from biomass part 1: overview of biomass, *Bioresource Technology*, 83, no. 1, 37-46, **2002**

Kaynaklar

- Milne, T., Chapter 5: Pyrolysis: the thermal behaviour of biomass below 600 °C, *Encyclopedia of Biomass Thermal Conversion*, (Eds: Reed, T.B.), third edition, Biomass Energy Foundation Press, 96-131, **2002**
- Minowa, T., Murakami, T., Dote, Y., Ogi T., Yokoyama, S., Oil production from garbage by thermochemical liquefaction, *Biomass & Bioenergy*, 8, 2, 117-120, **1995**
- Minowa, T., Yokoyama, S., Kishimoto, M., Okakura, T., Oil production from algal cells of *Dunaliella tertiolecta* by direct thermochemical liquefaction, *Fuel*, 74, 12, 1735-1738, **1995**
- Minowa, T., Zhen, F., Ogi, T., Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst, *The Journal of Supercritical Fluids*, 13, 253-259, **1998**
- Ogunsola, O.M., Berkowitz, N., Removal of heterocyclic S and N from oil precursors by supercritical water, *Fuel*, 74, no. 10, 1485–1490, **1995**
- O'Keefe, W.K., Ng, F.T.T., Rempel, G.L., Kinetics of the syntheses of mesityl oxide (MO) and methyl isobutyl ketone (MIBK) in a fixed-bed flow reactor (FBR), *Topics in Catalysis*, 53, no. 15-18, 1104-1109, **2010**
- Onwudili, J.A., Williams, P.T., Hydrothermal gasification and oxidation as effective flameless conversion technologies for organic wastes, *Journal of the Energy Institute*, 81, no. 2, 102-109, **2008**
- Osada, M., Sato, T., Watanabe, M., Shirai, M., Arai, K., Catalytic gasification of wood biomass in subcritical and supercritical water, *Combustion Science and Technology*, 178, no. 1-3, 537-552, **2006**
- Patil, V., Tran, K.-Q., Giselrød, H.R., Towards sustainable production of biofuels from microalgae, *International Journal of Molecular Sciences*, 9, no. 7, 1188-1195, **2008**
- Peng, P., Bian, J., Sun, R-C., Chapter 3 - Extractives, *cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels*, Elsevier, Amsterdam, 49-72, **2010**
- Peterson, A.A., Vogel, F., Lachance, R.P., Fröling, M., Antal Jr, M.J., Tester, J.W., Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water Technologies, *Energy & Environmental Science*, no. 1, 32-65, **2008**
- Pourali, O., Asghari, F.S., Yoshida, H., Sub-critical water treatment of rice bran to produce valuable materials, *Food Chemistry*, 115, no. 1, 1-7, **2009**
- Quitain, A.T., Faisal, M., Kang, K., Daimon, H., Fujie, K., Low-molecular-weight carboxylic acids produced from hydrothermal treatment of organic wastes, *Journal of Hazardous Materials*, 93, no. 2, 209-220, **2002**
- Ren, J-L., Sun, R-C., Chapter 4 - Hemicelluloses, *cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels*, Elsevier, Amsterdam, 73-130, **2010**
- Roman, S., Nabais, J.M.V., Laginhas, C., Ledesma, B., Gonzalez, J.F., Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass, *Fuel Processing Technology*, 103, 78-83, **2012**
- Román-Leshkov, Y., Barrett, C.J., Liu, Z.Y., Dumesic, J.A., Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates, *Nature*, 447, 982-985, **2007**

Kaynaklar

- Rosatella, A.A., Simeonov, S.P., Frade, R.F.M., Afonso C.A.M., 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications, *Green Chemistry*, 13, no. 4, 754-793, **2011**
- Rowell, R.M., Pettersen, R., Han, J.S., Rowell, J.S., Tshabalala, M.A., Cell wall chemistry, *Handbook of wood chemistry and wood composites*, (eds: Rowell R. M.), Taylor & Francis Group, Boca Raton, 9-40, **2005**
- Saisu, M., Sato, T., Watanabe, M., Adschiri, T., Arai, K., Conversion of lignin with supercritical water-phenol mixtures, *Energy & Fuels*, 17, 4, 922-928, **2003**
- Savage, P.E., A perspective on catalysis in sub- and supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, 47, 407-414, **2009**
- Savage, P.E., Levine, R.B., Huelsman, C.M., Hydrothermal processing of biomass: *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*, (eds: Crocker, M.), RSC Publishing, Cambridge, 192-215, **2010**
- Saxena, R.C., Adhikari, D.K., Goyal, H.B., Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, no.1, 167-178, **2009**
- Schmieder, H., Abeln, J., Boukis, N., Dinjus, E., Kruse, A., Kluth, M., Petrich, G., Sadri, E., Schacht, M., Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes, *The Journal of Supercritical Fluids*, 17, no. 2, 145-153, **2000**
- Sevilla, M., Fuertes, A.B., Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides, *Chemistry – A European Journal*, 15, 4195–4203, **2009**
- Shen, D.K., Gu, S., Luo, K.H., Bridgwater, A.V., Analysis of wood structural changes under thermal radiation, *Energy & Fuels*, 23, 1081–1088, **2009**
- Ståhlberg, T., Fu, W., Woodley, J.M., Riisager, A., Synthesis of 5-(Hydroxymethyl) furfural in ionic liquids: Paving the way to renewable Chemicals, *ChemSusChem*, 4, 451-458, **2011**
- Sun, X., Li, Y., Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble metal nanoparticles, *Angewandte Chemie International Edition* 43, 597-601, **2004**
- Szabo, P., Minowa, T., Ogi, T., Liquefaction of cellulose in hot compressed water using sodium carbonate. Part 2: Thermogravimetric-mass spectrometric study of the solid residues, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 31, 571-576, **1998**
- Tekin, K., Karagöz, S., Bektaş, S., Effect of sodium perborate monohydrate concentrations on product distributions from the hydrothermal liquefaction of Scotch pine wood, *Fuel Processing Technology*, 110C, 17-23, **2013**
- Tekin, K., Karagöz, S., Bektaş, S., Hydrothermal liquefaction of beech wood using a natural calcium borate mineral, *The Journal of Supercritical Fluids*, 72, 134-139, **2012**
- Tekin, K., Karagöz, S., Non-catalytic and catalytic hydrothermal liquefaction of biomass, *Research on Chemical Intermediates*, 39, no. 2, 485-498, **2013**
- Tekin, K., Karagöz, S., t-BuOK catalyzed bio-oil production from woody biomass under sub-critical water conditions, *Environmental Chemistry Letters*, Article in press, doi: 10.1007/s10311-012-0373-3. **2012**

Kaynaklar

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

Titirici, M-M., Antonietti, M., Baccile, N., Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses, *Green Chemistry*, 10, 1204-1212, **2008**

Titirici, M-M., Thomas, A., Antonietti, M., Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem, *New Journal of Chemistry*, 31, 787-789, **2007**

Toor, S.S., *Modelling and optimization of catliq liquid biofuel process*, Ph.D. Thesis, Department of Energy Technology, Aalborg University, Denmark, **2010**

Toor, S.S., Rosendahl, L., Rudolf, A., Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies, *Energy*, 36, no. 5, 2328-2342, **2011**

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

Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G., Morgan, T.J., An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass, *Fuel*, 94, 1-33, **2012**

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

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

Wang, C., Du, Z., Pan, J., Li, J., Yang, Z., Direct conversion of biomass to bio-petroleum at low temperature, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78, no. 2, 438-444, **2007**

Watanabe, M., Inomata, H., Smith Jr, R.L., Arai, K., Catalytic decarboxylation of acetic acid with zirconia catalyst in supercritical water, *Applied Catalysis A: General*, 219, no. 1-2, 149-156, **2001**

Wu, G., Heitz, M., Catalytic Mechanism of Cu⁺² and Fe⁺² in Alkaline O₂ oxidation of lignin. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 15, 189-202, **1995**

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

Xiong, M., Deng, J., Woodruff, A.P., Zhu, M., Zhou, J., Park, S.W., Li, H., Fu, Y., Zhang, K., A bio-catalytic approach to aliphatic ketones, *Scientific Reports*, 2, no. 311, 1-7, **2012**

Xu, C., Etcheverry, T., Hydro-liquefaction of woody biomass in sub- and super-critical ethanol with iron-based catalysts, *Fuel*, 87, no. 3, 335-345, **2008**

Xu, X., Matsumura, Y., Stenberg, J., Antal, M.J.J., Carbon-catalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, 2522–2530, **1996**

Kaynaklar

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

Yin, S., Dolan, R., Harris, M., 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, 3657–3664, **2010**

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

Yokoyama, S., Matsumura, Y., *The Asian Biomass Handbook*, The Japan Institute of Energy, Japan, 21-135, **2008**

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

Yoshida T., Matsumura, Y., Gasification of cellulose, xylan, and lignin mixtures in supercritical water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 23, 5469–5474, **2001**

Yoshida, Y., Dowaki, K., Matsumura, Y., Matsubayasi, R., Li, D., Ishitani, H., Komiyama, H., Comprehensive comparison of efficiency and CO₂ emissions between biomass energy conversion technologies—position of supercritical water gasification in biomass Technologies, *Biomass & Bioenergy*, 25, 257-272, **2003**

Yu, S.H., Cui, X.J., Li, L.L., Li, K., Yu, B., Antonietti, M., Cölfen, H., From starch to metal/carbon hybrid nanostructures: Hydrothermal metal-catalyzed carbonization. *Advanced Materials*, 16, 1636-1640, **2004**

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

Zhou, C-H., Xia, X., Lin, C-X., Tong, D-S., Beltramini, J., Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels, *Chemical Society Reviews*, 40, 5588–5617, **2011**

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

Özgeçmiş

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Kubilay Tekin
Doğum Yeri : Ankara
Doğum Yılı : 1982
Medeni Hali : Evli
e-mail : ktekin@hacettepe.edu.tr

Eğitim

Lise : 1995-1999 Anıttepe Lisesi, Ankara
Lisans : 2002-2007 Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi,
Kimya Bölümü, Ankara
Yüksek Lisans : 2008-2010 Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri
Enstitüsü, Kimya Bölümü, Ankara
Doktora : 2010-2013 Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri
Enstitüsü, Kimya Bölümü, Ankara

Yabancı Dil : İngilizce

İş Deneyimi : 2009-..... Araştırma Görevlisi, Karabük Üniversitesi,
Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Karabük

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tekin, K., Karagöz, S., Bektaş, S., Hydrothermal liquefaction of beech wood using a natural calcium borate mineral, *The Journal of Supercritical Fluids*, 72, 134-139, **2012**

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