

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BİYOKÜTLENİN PİROLİZ VE HİDROTERMAL YÖNTEMLE FARKLI
KATALİZÖR SİSTEMLERİ KULLANILARAK SIVILAŞTIRILMASI, ELDE
EDİLEN ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Salih GENEL
DANIŞMAN : Doç. Dr. Halil DURAK

VAN-2022

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BİYOKÜTLENİN PİROLİZ VE HİDROTERMAL YÖNTEMLE FARKLI
KATALİZÖR SİSTEMLERİ KULLANILARAK SIVILAŞTIRILMASI, ELDE
EDİLEN ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Salih GENEL

Bu çalışma, YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FDK-2020-9219
no'lu proje olarak desteklenmiştir.

VAN-2022

KABUL ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Halil DURAK danışmanlığında, Salih GENEL tarafından sunulan “Biyokütlenin Piroliz ve Hidrotermal Yöntemle Farklı Katalizör Sistemleri Kullanılarak Sıvılaştırılması, Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyonu” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 12/01/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

İmza:

Üye: Doç. Dr. Berna OTO

İmza:

Üye: Doç. Dr. Mehmet Kuddusi AKALIN

İmza:

Üye: Doç. Dr. Halil DURAK

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Rahmiye Zerrin YARBAY ŞAHİN

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Salih GENEL



ÖZET

BİYOKÜTLENİN PİROLİZ VE HİDROTERMAL YÖNTEMLE FARKLI KATALİZÖR SİSTEMLERİ KULLANILARAK SIVILAŞTIRILMASI, ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU

GENEL, Salih

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Doç. Dr. Halil DURAK
Ocak 2022, 129 sayfa

Biyokütle fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürülmektedir. Termokimyasal dönüşüm yöntemleri (Hidrotermal sıvılaştırma, piroliz ve gazlaştırma) biyokütlenin dönüşümünde diğer yöntemlere göre daha avantajlı görünmektedir. Homojen ve heterojen katalizör sistemlerindeki gelişmeler sıvılaştırma yöntemlerindeki ürün kalitesi ve verimi üzerine olumlu etki yapmıştır. Yapılan bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak Crambe orientalis bitkisi kullanılmış ve bu biyokütleyle hidrotermal sıvılaştırma ve piroliz dönüşüm yöntemleri uygulanarak enerji değeri yüksek sıvı ve katı ürünlere eldesi amaçlanmıştır. Denemelere başlanmadan önce biyokütleyle TGA ve FT-IR analiz yöntemleri uygulanmış ve içerik oranları belirlenmiştir. Yapılan çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada hidrotermal sıvılaştırma prosesi için NaF/Al₂O₃ katalizörü sentezlenmiştir. Hidrotermal sıvılaştırma denemeleri 275, 300, 325 ve 350 °C sıcaklık, 0, 15 30 ve 60 dakika reaksiyon süresi ve %5, %25 ve %50 katalizör oranlarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemeler sonunda elde edilen ürünlerin verimi üzerine sıcaklık, reaksiyon süresi ve katalizör etkisi incelenmiştir. İkinci aşamada piroliz prosesi için MCM-41, MCM-41/Al, MCM-41/Fe katalizörleri sentezlenmiştir. Piroliz denemeleri 300, 400 ve 500 °C sıcaklık ve %5, %10 ve %25 katalizör oranlarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemeler sonunda elde edilen ürünlerin verimi üzerine sıcaklık ve katalizör etkisi incelenmiştir.

Her iki dönüşüm yöntemi sonunda elde edilen ürünlerin karakterizasyonu için farklı analiz yöntemleri kullanılmıştır. Sıvı ürünlerde GC-MS, Elementel, FT-IR, ¹H NMR katı ürünler ise SEM-EDX, Elementel ve SEM-EDS analiz yöntemleri kullanılmıştır.

Anahtar kelimeler: Biyokütle, Biyo-yakıt, Crambe Orientalis, Enerji, Hidrotermal sıvılaştırma, Piroliz.

ABSTRACT

LIQUEFACION OF BIOMASS USING DIFFERENT CATALYST SYSTEMS BY PYROLYSIS AND HYDROTHERMAL METHOD, CHARACTERIZATION OF THE PRODUCTS OBTAINED

GENEL, Salih

PhD. Thesis, Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Halil DURAK

January 2022, 129 pages

Biomass is converted into liquid, solid and gaseous products by physical, chemical and biological methods. Thermochemical conversion methods (Hydrothermal liquefaction, pyrolysis and gasification) regarded more advantageous than other methods in the conversion of biomass. Advancements in homogeneous and heterogeneous catalyst systems are effected positively on the product quality and yield in liquefaction methods. In this study, *Crambe orientalis* plant is used as a biomass source and hydrothermal liquefaction and pyrolysis conversion methods are applied to this biomass to obtain liquid and solid products with high energy value. Before starting the experiments, TGA and FT-IR analysis methods are applied to the biomass and the content ratios are determined. The study consists of two stages. In the first step, NaF/Al₂O₃ catalyst is synthesized for the hydrothermal liquefaction process. Hydrothermal liquefaction trials are carried out at 275, 300, 325 and 350 °C temperatures, reaction times of 0, 15, 30 and 60 minutes and catalyst ratios of 5%, 25% and 50%. At the end of the experiments, the effect of temperature, reaction time and catalyst on the yield of the products obtained are investigated. In the second step, MCM-41, MCM-41/Al, MCM-41/Fe catalysts are synthesized for the pyrolysis process. Pyrolysis experiments are carried out at 300, 400 and 500 °C temperatures and 5%, 10% and 25% catalyst ratios. The effects of temperature and catalyst on the yield of the products obtained at the end of the experiments are investigated.

Different analysis methods are used for the characterization of the products obtained at the end of both conversion methods. GC-MS, Elementel, FT-IR, ¹H NMR analysis methods are used for liquid products and SEM-EDX, Elementel and SEM-EDS analysis methods are used for solid products.

Keywords: Biomass, Bio-fuel, *Crambe orientalis*, Energy, Hydrothermal liquefaction, Pyrolysis.



ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Doç. Dr. Halil DURAK'a teşekkür ederim. Katkılarından ötürü değerli hocalarım Sayın Prof.Dr. Mehmet TUNÇ ve sayın Doç. Dr. Berna OTO'ya teşekkür ederim. Tez yazım sürecim boyunca desteğini ve yardımlarını esirgemeyen değerli meslektaşım Dr. Kübra BAĞCI'ya teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca desteğinden güç aldığım ve bu süreçte beni hiç yalnız bırakmayan kızım Efdal Yağmur GENEL'e, babam Doç. Dr. Yaşar GENEL'e ve annem Emine GENEL'e teşekkür ederim.

2022

Salih GENEL



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	6xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvii
EKLER DİZİNİ.....	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. Enerji Kaynakları	2
1.1.1. Yenilenebilir enerji kaynakları	3
1.2. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı ve Bileşenleri	7
1.2.1. Selüloz	7
1.2.2. Hemiselüloz	8
1.2.3. Lignin.....	8
1.2.4. Ekstraktif maddeler.....	9
1.3. Biyokütle Dönüşüm Prosesleri.....	9
1.3.1. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri	10
1.4. Termokimyasal Dönüşümde Kullanılan Katalizörler	16
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ.....	19
2.1. Piroliz	19
2.2. Hidrotermal Sıvılaştırma	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM	29
3.1. Biyokütleyle Uygulanan İşlemler.....	30
3.2. Biyokütleyle Uygulanan Analiz Yöntemleri.....	30
3.2.1. Lignin tayini.....	30
3.2.2. Selüloz tayini	30
3.2.3. Hemiselüloz tayini	31
3.2.4. Kül tayini	31
3.2.5. Ekstraktif madde tayini.....	31
3.2.6. Nem tayini.....	32

	Sayfa
3.3. Denemelerde Kullanılan Katalizörlerin Sentezi.....	32
3.3.1. Hidrotermal dönüşüm yönteminde kullanılan katalizörlerin sentezi.....	32
3.3.2. Piroliz dönüşüm yönteminde kullanılan katalizörlerin sentezi.....	33
3.4. Sıvılaştırma ve Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu	37
3.5. Biyokütlenin Hidrotermal ve Piroliz Yöntemiyle Dönüşümü	39
3.5.1. Biyokütlenin hidrotermal dönüşümü	39
3.5.2. Hidrotermal sıvılaştırma işleminde kullanılan deneysel parametreler	41
3.6. Biyokütlenin Piroliz Yöntemiyle Dönüşümü.....	41
3.6.1. Piroliz denemeleri	42
4. BULGULAR.....	45
4.1. Biyokütlenin Özellikleri.....	45
4.2. Hammaddenin (<i>Crambe Orientalis</i>) üst ısıl davranışının belirlenmesi	46
4.2.1. <i>Crambe Orientalis</i> Bitkisi FT-IR spektrumu	47
4.3. Hidrotermal ve Piroliz Proseslerinde Kullanılan Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	47
4.3.1. NaF/Al ₂ O ₃ katalizörünün karakterizasyonu	47
4.3.2. Hidrotermal metotla sentezlenen MCM-41, MCM-41/Al ve MCM-41/Fe katalizörlerine ait analiz sonuçları	52
4.4. Hidrotermal Sıvılaştırma Çalışmaları	58
4.4.1. Sıcaklığın dönüşüm üzerine etkisi	58
4.4.2. Reaksiyon süresinin dönüşüm üzerine etkisi	63
4.4.3. Katalizör miktarının dönüşüm üzerine etkisi.....	64
4.5. Hidrotermal dönüşüm çalışmaları sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu	65
4.6. Piroliz Dönüşüm Çalışmaları Sonucunda Elde Edilen Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu	89
4.6.1. Dönüşüm üzerine sıcaklık etkisi	89
4.6.2. Dönüşüm üzerine katalizör oranı etkisi	93
4.6.3. Piroliz çalışmaları sonucunda elde edilen sıvı ürünün karakterizasyonu	94
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	113
5.1. Katalizör Karakterizasyon Sonuçları	113
5.2. Hidrotermal sıvılaştırma sonuçları	113
5.3. Piroliz Sonuçları.....	114
KAYNAKLAR	117

	Sayfa
EKLER.....	123
ÖZ GEÇMİŞ	129



ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Metal destekli NaF/Al ₂ O ₃ katalizörleri sentezinde kullanılan kimyasal maddeler.....	33
Çizelge 3.2. Metal desteksiz/destekli MCM-41 katalizörleri sentezinde kullanılan kimyasal maddeler	34
Çizelge 4.1. Biyokütleyle uygulanan analizler ve sonuçları	45
Çizelge 4.2. 325 °C-30 dk. denemelerinde elde edilen biyo-yaglarda bulunan kimyasal bileşikler.....	66
Çizelge 4.3. 350 °C-30 dk. denemelerinde elde edilen biyo-yaglarda bulunan kimyasal bileşikler.....	72
Çizelge 4.4. 325 °C-30 dk. denemelerinde elde edilen sıvı ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları	79
Çizelge 4.5. 325 °C-60 dk. denemelerinde elde edilen sıvı ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları	79
Çizelge 4.6. 350 °C-30 dk. denemelerinde elde edilen sıvı ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları	80
Çizelge 4.7. 325 °C-30 dk. kütlece %10, %25 ve %50'lik katalizörlü denemelerde sıvı ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları	81
Çizelge 4.8. 400 °C'de katalizörlü ve katalizörsüz piroliz denemelerinden elde edilen sıvı ürünlerde bulunan kimyasal bileşikler	95
Çizelge 4.9. 500 °C'de katalizörlü ve katalizörsüz piroliz denemelerinden elde edilen sıvı ürünlerde bulunan kimyasal bileşikler	98
Çizelge 4.10. 400 °C'de katalizör miktarı kütlece %5'lik katalizörlü piroliz denemelerinden elde edilen sıvı ürünlerde bulunan kimyasal bileşikler	102
Çizelge 4.11. 400 °C'de katalizör miktarı kütlece %25'lik katalizörlü piroliz denemelerinden elde edilen sıvı ürünlerde bulunan kimyasal bileşikler.	104
Çizelge 4.12. 400 °C, %10'luk katalizörler ve katalizörsüz pirolizden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları	107
Çizelge 4.13. 400 °C, kütlece oranı %5'lik, %25'lik katalizörler ile pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları.....	107
Çizelge 4.14. 500 °C, %10'luk katalizörler ve katalizörsüz pirolizden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları	108



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. 2018 Yılı dünya birincil enerji arzında kaynakların payı (World Energy Outlook, 2019).....	2
Şekil 1.2. Türkiye'nin 2018 yılındaki toplam enerji arzında kaynakların payı (ETKB/EİGM, 2019).....	2
Şekil 1.3. Enerji kaynakları (Utku, 2018).	3
Şekil 1.4. Selüloz molekülünün yapısı(Vigouroux, 2001).	8
Şekil 1.5. Basitleştirilmiş lignin indirgenme şeması (Castro-Montaya ve ark., 2013).....	9
Şekil 1.6. Biyokütleye uygulanan dönüşüm süreçleri, ürünler ve uygulamaları (Eren, 2017).....	10
Şekil 1.7.Biyokütle dönüşüm teknolojileri şeması (Eren, 2017).....	10
Şekil 1.8. Suyun kritik sıcaklık ve basınç grafiği (Thiruvankadam ve ark., 2015).....	15
Şekil 3.1. Crambe orientalis bitkisi (Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü, 2014).	29
Şekil 3.2. Mekanik karıştırıcı.	33
Şekil 3.3. MCM-41 katalizör sentez sistemi.	35
Şekil 3.4. Teflon kap ve hidrotermal reaktör.	35
Şekil 3.5. MCM-41/Al katalizör sentez sistemi.	36
Şekil 3.6. MCM-41/Fe katalizör sentez sistemi.	37
Şekil 3.7. Hidrotermal sıvılaştırma reaktörü.	39
Şekil 3.8. Biyokütlenin hidrotermal dönüşümü tablosu.	40
Şekil 3.9. Piroliz deney düzeneği.	43
Şekil 4.1. Crambe orientalis bitkisi TGA grafiği.	46
Şekil 4.2. Crambe orientalis bitkisi FT-IR spektrumu.	47
Şekil 4.3. NaF/Al ₂ O ₃ ve Al ₂ O ₃ ün XRD grafiği.....	48
Şekil 4.4. Kütlece %10'luk NaF/Al ₂ O ₃ 'in a.SEM, b. SEM-EDX, c. SEM-EDS görüntüleri.....	49

Şekil	Sayfa
Şekil 4.5. Kütlece %30'luk NaF/Al ₂ O ₃ 'in a) SEM, b) SEM-EDS, c) SEM-EDX görüntüleri.....	50
Şekil 4.6. Kütlece %50'luk NaF/Al ₂ O ₃ 'in a) SEM, b) SEM-EDX), c) SEM-EDS görüntüleri.....	51
Şekil 4.7. MCM-41'in XRD grafiği.	52
Şekil 4.8. a) MCM-41 SEM analizi, b) MCM-41 SEM-EDX analizi.....	53
Şekil 4.9. MCM-41/Al'in XRD grafiği.	54
Şekil 4.10. a) MCM-41/Al'in SEM görüntüleri b) MCM-41/Al'in SEM-EDX görüntüleri c) MCM-41/Al'in SEM-EDS görüntüleri.	55
Şekil 4.11. MCM-41/Fe'in XRD grafiği.	56
Şekil 4.12. a) MCM-41/Fe'in SEM görüntüleri, b) MCM-41/Fe'in SEM-EDX görüntüleri ve c) MCM-41/Fe'in SEM-EDS görüntüleri.	57
Şekil 4.13. Crambe orientalisin hidrotermal sıvılaştırmasında sonucu oluşan hafif biyo-yağ verimi üzerine sıcaklık ve katalizörün etkileri.	58
Şekil 4.14. Crambe orientalisin hidrotermal sıvılaştırmasında sonucu oluşan ağır biyo-yağ verimi üzerine sıcaklık ve katalizörün etkileri.	59
Şekil 4.15. Crambe orientalisin hidrotermal sıvılaştırmasında sonucu oluşan katı ürün verimi üzerine sıcaklık ve katalizörün etkileri.	60
Şekil 4.16. Crambe orientalisin hidrotermal sıvılaştırmasında sonucu oluşan gaz verimi üzerine sıcaklık ve katalizörün etkileri.	61
Şekil 4.17. Crambe orientalisin hidrotermal sıvılaştırmasında sonucu oluşan toplam biyo-yağ verimi üzerine sıcaklık ve katalizörün etkileri.	62
Şekil 4.18. Crambe orientalisin hidrotermal proses ile sıvılaştırmasında dönüşüm üzerine sıcaklık ve katalizörün etkileri.	63
Şekil 4.19. Reaksiyon süresinin Crambe orientalis'in hidrotermal sıvılaştırmanın dönüşüm üzerine etkileri.....	64
Şekil 4.20. Katalizör miktarının Crambe orientalis'in hidrotermal sıvılaştırmanın dönüşüm üzerine etkileri.....	65
Şekil 4.21. 325 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörlü ve katalizörsüz denemelerden elde edilen hafif yağdaki temel bileşikler.....	71

Şekil 4.22. 325 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörlü ve katalizörsüz denemelerinden elde edilen ağır yağdaki temel bileşikler.	72
Şekil 4.23. 350 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörlü ve katalizörsüz denemelerden elde edilen hafif yağdaki temel bileşikler.....	77
Şekil 4.24. 350 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörlü ve katalizörsüz denemelerden elde edilen ağır yağdaki temel bileşikler.	78
Şekil 4.25. Hafif biyoyağ 325 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörsüz ve %10'luk NaF/Al ₂ O ₃ , %30'luk NaF/Al ₂ O ₃ , %50'lik NaF/Al ₂ O ₃ katalizörlerinin FT-IR spektrumları.	83
Şekil 4.26. Hafif biyoyağ 325 °C 60 dk. reaksiyon süreli katalizörsüz ve %10'luk NaF/Al ₂ O ₃ , %30'luk NaF/Al ₂ O ₃ , %50'lik NaF/Al ₂ O ₃ katalizörlerinin FT-IR spektrumları.	83
Şekil 4.27. Hafif biyoyağ 325 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörsüz ve kütlece %10 oranında %10'luk NaF/Al ₂ O ₃ , %30'luk NaF/Al ₂ O ₃ , %50'lik NaF/Al ₂ O ₃ katalizörlerinin FT-IR spektrumları.....	84
Şekil 4.28. Hafif biyoyağ 325 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörsüz ve kütlece %50 oranında %10'luk NaF/Al ₂ O ₃ , %30'luk NaF/Al ₂ O ₃ , %50'lik NaF/Al ₂ O ₃ katalizörlerinin FT-IR spektrumları.....	84
Şekil 4.29. Hafif biyoyağ 350 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörsüz ve %10'luk NaF/Al ₂ O ₃ , %30'luk NaF/Al ₂ O ₃ , %50'lik NaF/Al ₂ O ₃ katalizörlerinin FT-IR spektrumları.	85
Şekil 4.30. Ağır biyoyağ 325 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörsüz ve %10'luk NaF/Al ₂ O ₃ , %30'luk NaF/Al ₂ O ₃ , %50'lik NaF/Al ₂ O ₃ katalizörlerinin FT-IR spektrumları.	85
Şekil 4.31. Ağır biyoyağ 325 °C 60 dk. reaksiyon süreli katalizörsüz ve %10'luk NaF/Al ₂ O ₃ , %30'luk NaF/Al ₂ O ₃ , %50'lik NaF/Al ₂ O ₃ katalizörlerinin FT-IR spektrumları.	86
Şekil 4.32. Ağır biyoyağ 325 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörsüz ve kütlece %10 oranında %10'luk NaF/Al ₂ O ₃ , %30'luk NaF/Al ₂ O ₃ , %50'lik NaF/Al ₂ O ₃ katalizörlerinin FT-IR spektrumları.....	86
Şekil 4.33. Ağır biyoyağ 325 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörsüz ve kütlece %50 oranında %10'luk NaF/Al ₂ O ₃ , %30'luk NaF/Al ₂ O ₃ , %50'lik NaF/Al ₂ O ₃ katalizörlerinin FT-IR spektrumları.....	87
Şekil 4.34. Ağır biyoyağ 350 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörsüz ve %10'luk NaF/Al ₂ O ₃ , %30'luk NaF/Al ₂ O ₃ , %50'lik NaF/Al ₂ O ₃ katalizörlerinin FT-IR spektrumları.	87

Şekil 4.35. Hafif biyoyağ 350 °C 30 dk. reaksiyon süreli ^1H NMR spektrumları a) katalizörsüz b) %10'luk $\text{NaF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ c)%30'luk $\text{NaF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ d) %50'lik $\text{NaF}/\text{Al}_2\text{O}_3$	88
Şekil 4.36. Ağır biyoyağ 350 °C 30 dk. reaksiyon süreli ^1H NMR spektrumları a) katalizörsüz b) %10'luk $\text{NaF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ c)%30'luk $\text{NaF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ d) %50'lik $\text{NaF}/\text{Al}_2\text{O}_3$	89
Şekil 4.37. Crambe orientalisin piroliz sonucu oluşan sıvı ürün verimi üzerine sıcaklık ve katalizörün etkisi.	90
Şekil 4.38. Crambe orientalisin piroliz sonucu oluşan katı ürün verimi üzerine sıcaklık ve katalizörün etkisi.	91
Şekil 4.39. Crambe orientalisin piroliz sonucu oluşan gaz ürün verimi üzerine sıcaklık ve katalizör etkisi.	92
Şekil 4.40. Crambe orientalisin piroliz sonucu oluşan dönüşüm verimi üzerine sıcaklık ve katalizör etkisi.	93
Şekil 4.41. Katalizör miktarının Crambe orientalisin piroliz dönüşüm üzerine etkileri.	94
Şekil 4.42. 400 °C kütlece %10'luk katalizörlü ve katalizörsüz denemelerden elde edilen biyoyağdaki temel bileşikler.	98
Şekil 4.43. 500 °C kütlece %10'luk katalizörlü ve katalizörsüz denemelerden elde edilen biyoyağdaki temel bileşikler.	102
Şekil 4.44. Sıvı ürünün 400 °C katalizörsüz, kütlece %10 oranında MCM-41, MCM-41/Al ve MCM-41/Fe katalizörleri FT-IR spektrumları.....	109
Şekil 4.45. Sıvı ürünün 500 °C katalizörsüz ve kütlece %10 oranında MCM-41, MCM-41/Al, MCM-41/Fe katalizörleri FT-IR spektrumları.	109
Şekil 4.46. Sıvı ürünün 400 °C kütlece %5 oranında MCM-41, MCM-41/Al, MCM-41/Fe katalizörleri FT-IR spektrumları.....	110
Şekil 4.47. Sıvı ürünün 400 °C kütlece %25 oranında MCM-41, MCM-41/Al, MCM-41/Fe katalizörleri FT-IR spektrumları.....	110
Şekil 4.48. Sıvı ürünün biyoyağ 400 °C ^1H NMR spektrumları a) katalizörsüz b) MCM-41 c) MCM-41/Al d) MCM-41/Fe.	111
Şekil 4.49. Sıvı ürünün 500 °C ^1H NMR spektrumları a) katalizörsüz b) MCM-41 c) MCM-41/Al d) MCM-41/Fe.....	112

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
C	Celcius
g	Gram
J	Joule
K	Kelvin
kg	Kilogram
kW	Kilo Watt
L	Litre
mL	Mililitre
MPa	Megapaskal
Mjkg ⁻¹	MegaJoule/Kilogram
MW	Mega Watt
Nm	Nano metre
P	Basınç (bar)
T	Sıcaklık (°C)

Kısaltmalar	Açıklama
dk	Dakika
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
HTS	Hidrotermal Sıvılaştırma
¹ H NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
HHV	Yüksek Isıl Değer
HTW	Yüksek Sıcaklıklı Su
MTEP	Milyon Ton Eşdeğeri Petrol
PPM	Milyonda Bir Birim

Kısaltmalar

Açıklama

Pc

Kritik basınç

PSI

Pounds per square inch

SEM

Taramalı Elektron Mikroskopisi

SCW

Süperkritik Sıcaklıkta Su

Tc

Kritik Sıcaklık

TSE

Türk Standartları Enstitüsü

TÜİK

Türkiye İstatistik Kurumu

USA

Amerika Birleşik Devletleri

UTES

Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu

W

Watt

EKLER DİZİNİ

Sayfa

Ek 1. Crambe Orientalis'in hidrotermal sıvılaştırma yöntemiyle elde edilen ürünlerin, katalizörlü ve katalizörsüz farklı sıcaklıklarda dönüşümü ve dağılımı	123
Ek 2. Crambe Orientalis'in hidrotermal sıvılaştırma yoluyla elde edilen ürünlerin, reaksiyon süresinin etkisi dönüşümü ve dağılımı	124
Ek 3. Crambe Orientalis'in hidrotermal sıvılaştırma yoluyla elde edilen ürünlerin, katalizör miktarının etkisi dönüşümü ve dağılımı	125
Ek 4. Crambe Orientalis'in Piroliz yöntemiyle elde edilen ürünlerin, katalizörlü ve katalizörsüz farklı sıcaklıklarda dönüşümü ve dağılımı	126
Ek 5. Crambe Orientalis'in hidrotermal sıvılaştırma yoluyla elde edilen ürünlerin, katalizör miktarının etkisi dönüşümü ve dağılımı	127

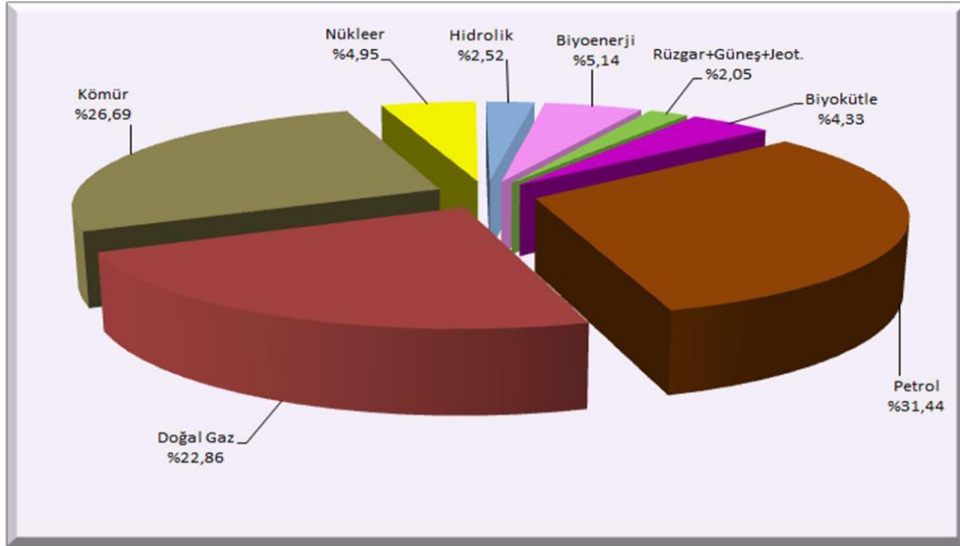


1. GİRİŞ

Sürdürülebilir kalkınma, insan ile doğa arasında denge kurarak doğal kaynakları tüketmeden, gelecek nesillerin ihtiyaçlarının karşılanmasına imkân verecek şekilde bugünün ve geleceğin yaşamını ve kalkınmasını programlama anlamını taşımaktadır. Bu bağlamda, Birleşmiş Milletler'in küresel kalkınma ağı oluşturmak için kurduğu bir program olan Birleşmiş Milletler Kalkınma Programı (UNDP), 2030 sonuna kadar ulaşılması amaçlanan hedefleri içeren 17 adet madde belirlemiştir. Bu maddelerden 7.'si olan temiz enerjinin teşvik edilmesi amacı doğrultusunda erişilebilir temiz enerji amacını ifade etmiştir. Erişilebilir temiz enerji amacı, enerjiye herkesin erişilebilmesini sağlamak için güneş, rüzgâr ve termal gibi temiz enerji kaynaklarına yönelmesi gerekliliğini ifade etmektedir.

Enerji, insan hayatının vazgeçilmez bir parçasıdır. Enerji, üretimde önemli bir parametre olup, bir ülkenin ekonomik ve sosyal yönden kalkınma potansiyelini göstermekte olan temel etkenlerden biridir. Ülkelerin yüksek refah seviyesine ulaşmasında enerji kaynakları büyük önem taşımaktadır. Ülkelerin giderek artan nüfusu ve sanayileşmede geline son aşamalar neticesinde enerjiye olan talepte giderek artmaktadır. Artan bu enerji arzının büyük bir kısmı fosil yakıt dediğimiz yenilenemeyen enerji kaynaklarından elde edilmektedir. Fosil yakıtların gelecek bir süre içerisinde tükenerek olması ve çevreye verdikleri zarar dikkate alınınca daha sağlıklı bir çevre için alternatif ve yenilebilir enerji kaynaklarının önemi giderek artmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları, çevresel faktörleri dikkate alarak sürdürülebilir ekonomik kalkınma sağlayabilmesi nedeniyle tüm enerji kaynakları arasında önemli bir yer tutmaktadır. Aşağıdaki grafikte dünyada ve ülkemizdeki enerji arzının hangi kaynaklardan karşılandığı gösterilmiştir. Grafikten de anlaşıldığı üzere enerjinin %85 oranda yenilenemeyen (fosil) kaynaklardan elde edildiği görülmektedir.

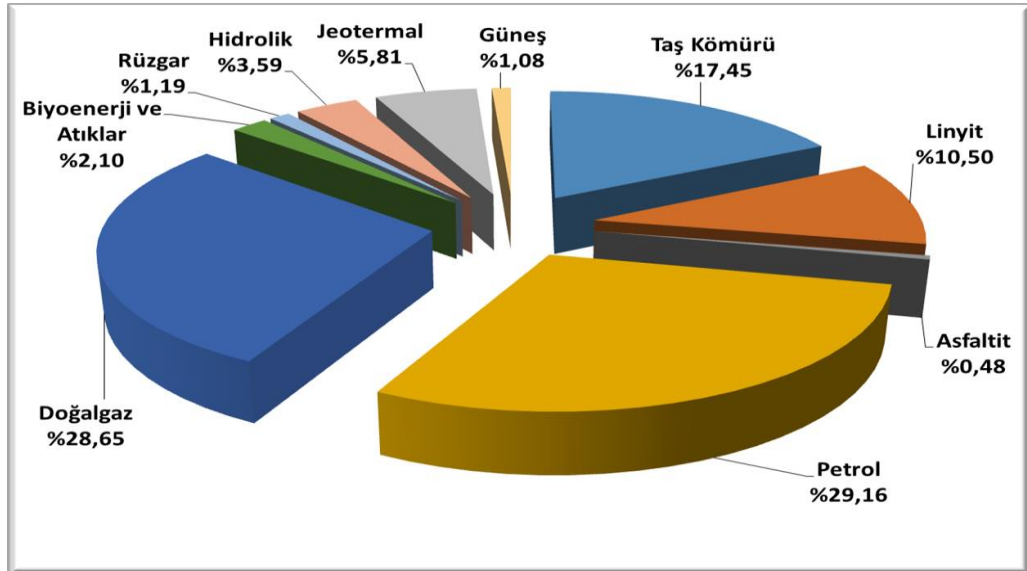
Dünyanın 2018 yılındaki toplam enerji arzını kaynaklara dağılımında (Şekil 1.1) ilk sırayı %31'i ile petrol, ardından %27 kömür; %23 doğalgaz; %5 nükleer; %9.5'i biyoenerji ve biyokütle; %2 rüzgâr, güneş, jeotermal ve %2 ile hidrolik enerjisinden gelmektedir (IEA, 2019).



Şekil 1.1. 2018 Yılı dünya birincil enerji arzında kaynakların payı (World Energy Outlook, 2019).

Türkiye'deki enerji arzının kaynaklara dağılımı dünyadaki kaynakların dağılımına benzerlik göstermektedir. Şekil 1.2'de Türkiye'de kullanılan enerji kaynakları görülmektedir.

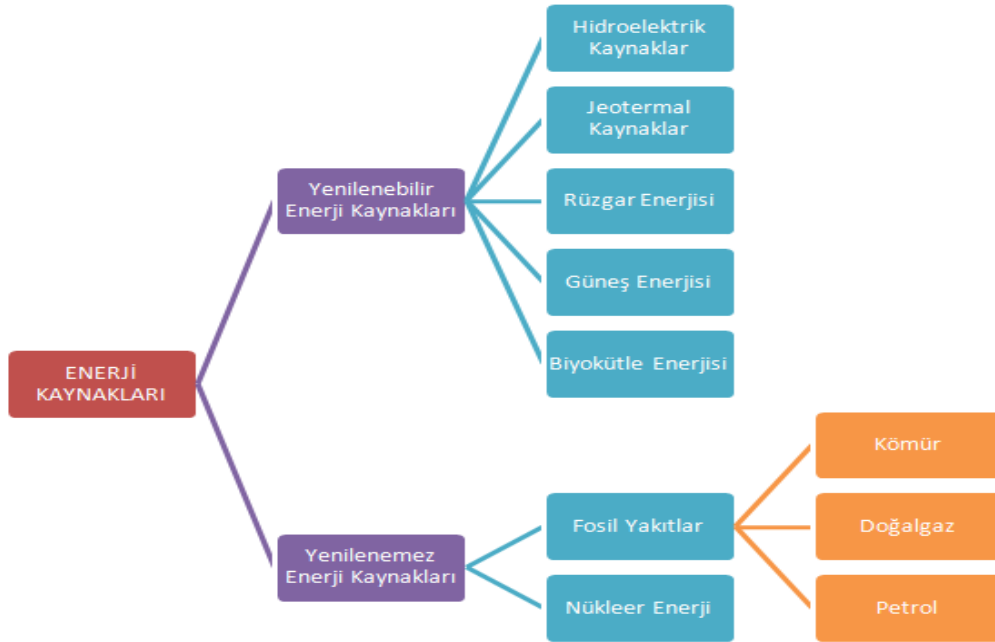
Türkiye'nin 2018 yılındaki toplam enerji arzının %29.16'sı petrol %28.66'sı doğalgaz, %28.56'sı kömür, %8.07'si jeotermal, rüzgâr ve güneş, %3.59'u hidrolik %2.10'u biyoenerji, atık ve diğer kaynaklar elde edilmektedir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Türkiye'nin 2018 yılındaki toplam enerji arzında kaynakların payı (ETKB/EİGM, 2019).

1.1. Enerji Kaynakları

Enerji, insanoğlunun günlük hayatının vazgeçilmez bir parçası olmakla birlikte toplumsal refah açısından hayati bir yere sahiptir. Ekonomi açısından üretim ve tüketimde enerji önemli bir yere sahiptir. İnsanlar sanayileşmeden önce üretimde insan ve hayvan gücünü kullanırken sanayileşme ile birlikte enerji kaynaklarından daha etkin bir şekilde faydalanmaya başlamıştır. Enerji talebi öncelikle fosil enerji kaynaklarından (petrol, kömür, doğalgaz) karşılanmış, günümüzde ise sürdürülemez enerji kaynağı türü olan fosil enerji kaynaklarına alternatif olarak yenilenebilir enerji kaynakları da önem kazanmıştır (Gövdere ve Can, 2015). Şekil 1.3.'de enerji kaynakları yenilenemeyen ve yenilenebilir enerji kaynakları olarak ikiye ayrılmaktadır. Petrol, kömür ve doğalgaz fosil yani yenilenemeyen (birincil) enerji kaynakları sınıfına girerken rüzgâr, hidroelektrik, güneş, jeotermal, hidrojen ve biyokütle enerjileri gibi kaynaklar sürdürülebilir yani yenilenebilir enerji kaynakları olarak ifade edilmektedir (Demir, 2013).



Şekil 1.3. Enerji kaynakları (Utku, 2018).

1.1.1. Yenilenebilir enerji kaynakları

Yenilenebilir enerji, doğal rezervleri kendiliğinden artan, en önemlisi çevreye sera gazı emisyonu bırakmayan temiz, sürdürülebilir ve güvenilir kaynaklar olarak tanımlanmaktadır.

Fosil kaynakların zamanla tükenmesi, fiyatlarındaki sürekli artış; CO₂ salınımı, zararlı gaz emisyonu (CO, SO_x, NO_x, PbO_x) ve bunun sonucunda oluşan sera gazı etkisi yenilenebilir

enerjiye olan talebi artırmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları ile CO₂ emisyonu sonucu oluşan sera gazı gibi insan ve çevreye zararlı maddelerin salınımının azalması amaçlanmaktadır. Aynı zamanda fosil kaynaklı enerjiye olan bağıllık azalacak ve yenilenebilir enerji kaynakları ile ekonomik yönden de önemli gelişmeler elde edilecektir (Kıncay ve ark., 2009).

Enerji alanında yaşanan krizlerden sonra 1980’li yıllarda önemle üzerinde durulmaya başlanılan iki kavram “enerji güvenliği” ve “enerji çeşitlendirilmesi” dir. Bu kavramların enerji için vazgeçilmez unsurlar haline gelmesinden sonra alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarına önem verilmeye başlanmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, jeotermal enerji, hidrojen enerjisi, hidroelektrik enerjisi ve biyoenerji olarak sınıflandırılabilir.

Güneş Enerjisi

Güneş enerjisi, güneş çekirdeğindeki hidrojen gazının helyuma dönüşmesi ile füzyon süreci sonunda açığa çıkan ısıma enerjisi olarak tanımlanmaktadır. Güneş doğal bir enerji kaynağıdır. Güneş fosil enerji kaynaklarına göre temiz ve çevreci bir enerji kaynağı olmasının yanında enerji arzını karşılayabilecek tükenmez bir kaynaktır. Güneş enerjisinden yeterince yararlanıldığı takdirde sadece çöllerin kapladığı bölgelerdeki yıllık güne radyasyonunun bile günümüzde tüketilen enerji miktarının yüzlerce katı olduğu düşünülmektedir (Çukurçayır ve Sağır, 2008).

Rüzgâr Enerjisi

Atmosfer ve yeryüzündeki sıcaklık ve basınç farklarından meydana gelen enerjiye denir. Bu enerji bölgeden bölgeye farklılık gösterse de sürekli, temiz ve yenilenebilir bir enerji türü olduğu için her geçen gün önem kazanmaktadır (Oskay, 2014).

Rüzgârın hızı yükseklikle doğru orantılıdır, gücü ise hızının küpü ile orantılı olarak artmaktadır. Rüzgârdan elde edilecek enerji, rüzgârın kuvvetine ve estiği süreye göre artmaktadır. Rüzgâr türbinleri petrol, doğalgaz ve kömür santrallerine göre işletme maliyetinin düşük olmasından dolayı daha ekonomiktir (Külekçi, 2009).

Jeotermal Enerji

Yerkabuğunun derinliklerinde bulunan ve yeryüzündeki havzalardan beslenen sularla potansiyelini oluşturan birikmiş ısının meydana getirdiği sıcaklıkları bölgesel olarak değişen ve bünyesinde daha çok erimiş mineral tuzlar ve gazlar içeren su ve buhardan oluşan bir hidrotermal kütledir(Çetin, 2014). Jeotermal enerji sıcaklıklarına göre kereste ve çimento kurutulması, balık kurutma, şeker ve tuz endüstrisi, ısıtma ve soğutma (konut ve seracılık), yüzme havuzları, damıtma vb. birçok alanda kullanılabilmektedir.

Hidrojen enerjisi

Hidrojen enerjisinin önemi her geçen gün artmaktadır. Dünyada fazla miktarda hidrojen bulunmasına rağmen serbest formda değildir. Isı ve patlama enerjisi gerektiren her alanda kullanımı temiz ve kolay olan hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı enerji sistemlerinde, atmosfere atılan ürün sadece su ve/veya su buharı olmaktadır. Hidrojen petrol yakıtlarına göre ortalama %33 daha verimli bir yakıttır. Kaynak açısından sınırsız olan ve havayı kirletmemesi açısından içten yanmalı motorlarda kullanılan, başka alternatif yakıtlara oranla birçok avantaja sahip olan hidrojenin, içten yanmalı motorlarda kullanımı için çalışmalara 1900’lu yıllarda başlanmış ve halen günümüzde de çalışmalara devam edilmektedir. Hidrojen enerjisi tüm enerji çeşitleri arasında hemen hemen en ucuz olanı ve birim kütle başına en fazla kimyasal enerjiye sahip temiz bir enerjidir (Anonim, 2006).

Hidrojenden enerji elde edilmesi esnasında su buharı dışında çevreyi kirletici ve sera etkisini artırıcı hiçbir gaz ve zararlı kimyasal madde üretimi söz konusu değildir. Şu anda dünyada her yıl yaklaşık 50 milyon ton hidrojen üretilmekte, depolanmakta, taşınmakta ve kullanılmakta olduğu ve en çok kimya sanayi, özellikle petrokimya sanayinin kullandığı ifade edilmektedir (Anonim, 2012).

Biyokütle Enerjisi

Biyokütle güneş enerjisini depolayan yaşayan organizma atıkları ve biyolojik materyal olarak tanımlanan ucuz, temiz, çevre dostu ve potansiyel enerji kaynağı olan maddelerdir (Kumar vd. 2018; Tekin ve Karagöz, 2012). Yeşil bitkilerin fotosentez aracılığı ile güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürerek depolamasıyla oluşan enerji biyokütle enerjisi olarak ifade edilmektedir. Biyokütle kaynakları karalardan denizlere her yerde bulunabilmektedir. Biyokütle enerjisi, bitkisel kaynaklı atıklar, hayvansal kaynaklı atıklar ve endüstri kaynaklı atıklar olarak sınıflandırılmaktadır (Ünlü ve Koçer, 2007).

Biyokütle önemli bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Biyokütle, ısı elde etme, yakıt ve elektrik üretmede kullanılmaktadır. Başlıca bileşenleri karbonhidrat olan bitkisel ve hayvansal kaynaklıdır. Bu kaynaklar biyokütle enerji kaynağı, üretilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak isimlendirilmektedir (Çanka Kılıç, 2011).

Biyokütle enerjisi elde etmek için yanma işlemi sonucunda kömürle kıyaslandığı zaman daha az kül oluşur. Külün ortamdan uzaklaştırılması ise ucuz ve depolama problemi azdır. Ayrıca bu kül tarım alanları için iyileştirici özellik taşımaktadır. Enerji bitkileri daha az gübreleme ve herbisit uygulamasına ihtiyaç duyarlar. Yıl boyunca ise vejetatif büyüme (ağaçların kütük ve köklerinden sürgün ile gelişimi) gösterir. Toprak erozyonunu engel olur, yaban yaşamını iyileştirir (Şenpınar ve Gençoğlu, 2006).

Petrol, doğalgaz ve kömür gibi fosil kaynaklı yakıtların kullanımı sonucunda CO, CO₂, NO_x, SO_x, CH₄ gibi sağlığa zararlı ve küresel ısınmaya neden olan gazlar atmosfere salınmaktadır. Küresel ısınmanın en büyük nedenlerden biri olarak atmosferdeki CO₂ artışı gösterilmektedir. Çevresel etkiler ve mevcut fosil kaynaklı rezervlerin ömürlerinin azalması insanları çevreci ve yenilenebilir enerji kaynaklarını araştırmaya ve kullanmaya teşvik etmiştir. Biyokütle enerjisi yüksek kullanım potansiyeline sahip olmasına rağmen genel enerji tüketimindeki payı olması gereken oran çok düşüktür. Türkiye 25 milyon hektar ekilebilir arazisi ile dünyanın yedinci büyük tarım ülkesidir. Türkiye'nin sahip olduğu tarıma elverişli araziler dikkate alındığında biyokütle enerjisi açısından çok yüksek bir potansiyele sahip olduğu görülmektedir (Çolak ve ark., 2018).

Biyokütle, dünyanın birincil enerji tüketiminin %14'ünü oluşturur(Déniel ve ark., 2016). Fosil yakıt kaynakları yenilenemediğinden ve belli bir süre sonunda tükeneceğinden biyokütlenin önemi yenilenebilir enerji üretimi için çok önemlidir. Bu nedenle, biyokütle kaynaklarının geliştirilmesi ve kullanılması yenilenemeyen fosil yakıtların tükenmesinde büyük ölçüde azaltabilir (Lu, 2016).

Lignoselülozik maddelerin yapıları holoselüloz (selüloz-hemiselüloz) ve ligninden meydana gelmiştir. Lignoselülozik biyokütle, güneş enerjisini depolayan bitkilerden elde edildiğinden yenilenebilirdir. Her yıl çok sayıda organizma ölür ve aynı zamanda birçok yeni organizma büyür. Lignoselülozik biyokütle, çevre dostu bir enerji kaynağıdır. Ayrıca Lignoselülozik biyokütle, düşük kükürt nedeniyle kirlilik oranı oldukça düşüktür ve azot içeriği, enerji yakıtı olarak yanma sırasında daha az SO_x ve NO_x üretimi ile sonuçlanır. Biyokütle büyüdüğünde tüketilen karbondioksit miktarı, üretimi ve yanması sırasında açığa çıkan karbondioksit miktarına eşdeğerdir (Doren ve ark., 2017). Böylece, büyüme ve yanma süreci, sıfır karbondioksit salınımı sağlayabilir. Biyokütle evrenseldir, ovalar ve dağlar da dahil

olmak üzere deniz ve karadan kolayca elde edilir. Bu nedenle, biyokütle enerjisi gelişimi, dünyadaki güneş, rüzgâr, jeotermal enerjisi gibi diğer yenilenebilir enerjilerden daha popülerdir (Durak ve Aysu, 2016).

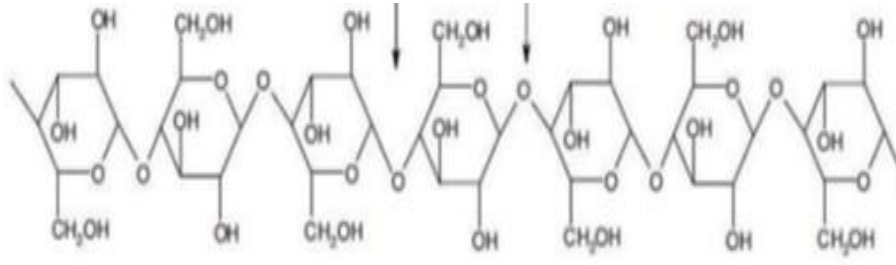
Yapı bloğu $(CH_2O)_n$ ile temsil edilen karbonhidrat, birincil organik üründür. Biyokütle olarak bir polimer formunda selüloz, nişasta veya hemiselüloz olarak yaklaşık olarak %75 oranında biyokütleyi temsil eder. Selüloz ve hemiselüloza ek olarak; büyük bir poliaromatik bileşik olan lignin de biyokütlenin diğer ana bileşenidir. Birlikte, biyokütlenin %60 - 90'lık kısmını oluştururlar.

1.2. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı ve Bileşenleri

Biyokütle başlıca üç bölümden oluşur; hücrelerin yapısal bileşenleri (selüloz, hemiselüloz ve lignin), ekstraktifler (reçineler; pigmentler vb.) ve inorganik maddelerdir (çoğunlukla metallerin oksitleri ve karbonatları olarak bulunan küller).

1.2.1. Selüloz

Genel formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ ile ifade edilen selüloz, D-glukopiranoz birimlerinin β -1,4 glikozidik bağlantısı ile oluşurlar. Selülozun glikoz monomerleri, birbirlerine hidrojen bağları ile bağlanır. Selüloz lignoselülozik malzemelerin en büyük bileşenidir, bunu hemiselüloz ve lignin takip eder. Selülozun yapısı, hemiselüloz ile çevrelenmiş ve gerçek biyokütle içindeki bir lignin matriksinin içine yerleştirilmiş mikrofibriller halinde düzenlendiğinden stabildir. Selülozun yüksek bir kristal derecesi vardır, bu yapı selülozu suda çözünmez hale getirir ve enzimlerin saldırılarına karşı dirençli yapar. Ancak, subkritik koşullarda, selüloz hızla çözünür ve bileşenlerine ayrılır. Selüloz, ilk olarak su hareketi altında monosakkaritler ve oligosakkaritler halinde parçalanır ve ayrıştırılan monosakkaritler, hidrotermal sıvılaştırma sıcaklığı arttığında furan türevlerine dönüşür. Sıcaklık daha da arttığı zaman, aldehit ve küçük molekül asitleri de meydana gelir. Ne yazık ki, ilk ürünler çeşitli izomerizasyon, dehidrasyon, parçalanma ve yoğunlaşma reaksiyonları ile selüloz yüzeyinde çökelmeye neden olur. Bu durum selüloza su girişini engelleyerek hidrotermal sıvılaştırma reaktörünün içinde char benzeri çökeltiler oluşmasına neden olur. Sıcaklığın artması selülozun polimerizasyon derecesinin önemli ölçüde azalmasına neden olurken, serbest radikaller karbonil, karboksil ve hidroperoksit gruplarının oluşmasını sağlar. Isıtma olayı sürdükçe termal bozunma hızı da gitgide artar.



Şekil 1.4. Selüloz molekülünün yapısı(Vigouroux, 2001).

1.2.2. Hemiselüloz

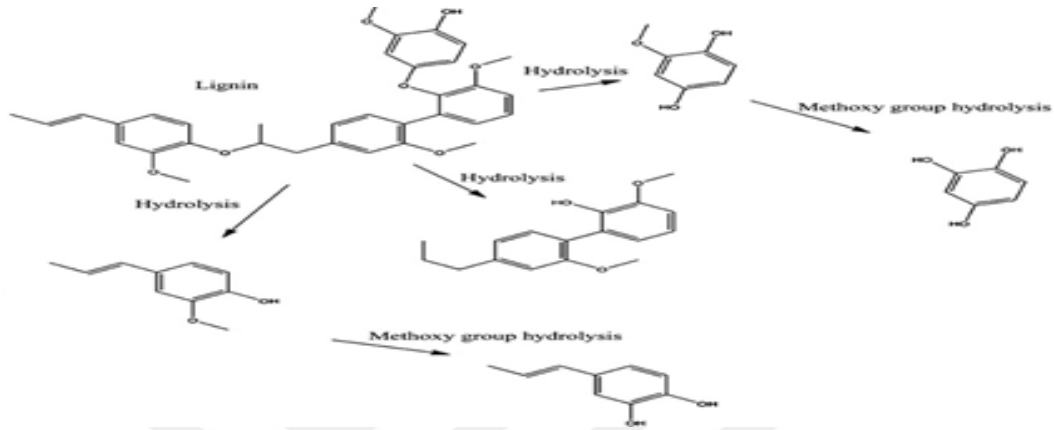
Hemiselülozlar bitki biyokütlesinin %20-40'ını oluşturur. Genel formülü $(C_5H_8O_4)_n$ olan hemiselüloz; ksiloz, mannoz, glukoz ve galaktoz da dahil olmak üzere çeşitli monosakkaritlerden oluşan bir heteropolimerdir (Bobleter, 1994). Bileşim, bitki türleri arasında önemli ölçüde değişmektedir. Hemiselüloz esas olarak ksilandan oluşur. Odunsu hemiselülozlar ise mannoz, glukoz ve galaktan bakımından zengindir. Hemiselülozun daha az muntazam yapısı nedeniyle, selüloza göre çok daha düşük bir kristal derecesine sahiptir. Hemiselüloz, dallanmış yapısı nedeniyle şekilsizdir ve selüloza kıyasla monomer şekerlerine hidrolize edilmesi nispeten kolaydır (Delmer, 1995).

1.2.3. Lignin

Lignin, dünyadaki organik karbonun yaklaşık %30'unu oluşturan heterojen bir aromatik biyopolimerdir ayrıca tarım ve ormancılık artıklarında bulunan birkaç yenilenebilir aromatik kimyasal kaynağından biridir (Rahimi, 2014). Lignin, selülozdan sonra ikinci en bol doğal polimerdir ve bitki hücrelerinde ve ağaç dokularında bol miktarlarda bulunur. Tipik bir sert ahşap yaklaşık %18-25 kuru ağırlıkta lignin içerirken, yumuşak ahşapta %25-35 oranında bulunur. Lignin, esas olarak metoksillenmiş fenilpropanoidin alt birimlerinden oluşur. Bu yapı, lignine, polisakkarit polimerlerinkinden %30 daha fazla bir enerji yoğunluğu verir, bu da onu aromatik bileşiklerin birkaç doğal kaynağından biri haline getirir (Shuai ve Mcveigh 2016).

Lignin, selüloz ve hemiselüloz ile birlikte bitki materyallerinin ana bileşenidir. C-C veya C-O-C bağları ile bir arada tutulan p-hidroksifenilpropanoid birimlerinden oluşan aromatik bir heteropolimerdir. Üç temel yapı taşı transp- coumaryl alkol, coniferyl alkol ve sinapyl alkoldür. Lignin kimyasal veya enzimatik indirgenmeye (degradation) karşı nispeten dayanıklıdır

(Bobleter, 1994). Bununla birlikte, hidrotermal bozunma (degradation) sırasında, çeşitli fenoller ve metoksi fenoller, eter bağlarının hidrolizi ile oluşur. Bu ürünler ayrıca, metoksil gruplarının hidrolizi ile daha da bozulabilir, ancak benzen halkası bu şartlarda karardır. Lignin hidrolizi alkali pH ile kataliz edilir. Ligninin hidrotermal sıvılaşması önemli miktarlarda katı kalıntı üretmektedir. Ligninin hidrotermal bozunma şeması Şekil 1.5.'deki gibidir.



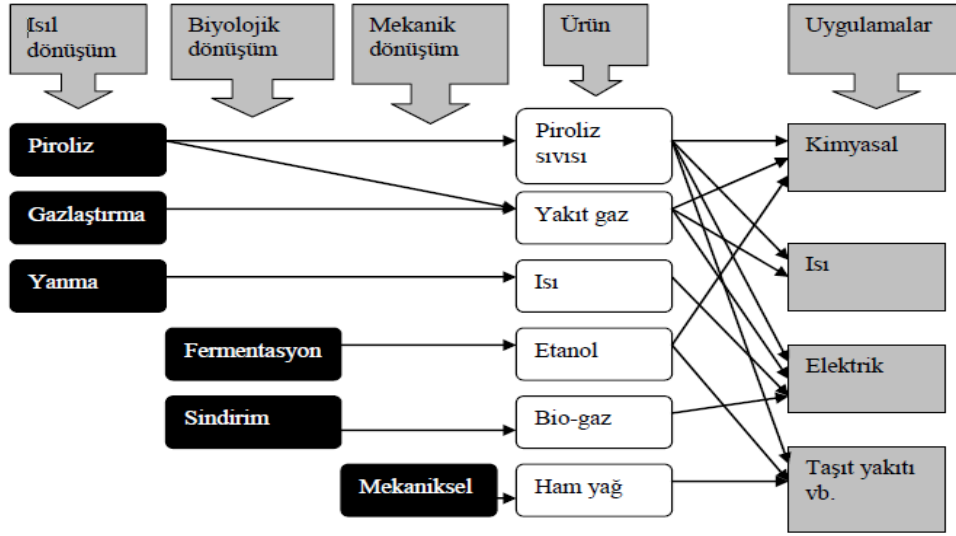
Şekil 1.5. Basitleştirilmiş lignin indirgenme şeması (Castro-Montaya ve ark., 2013).

1.2.4. Ekstraktif maddeler

Bir başka biyokütle bileşeni organik ekstraktiflerdir. Bunlar, biyokütleden polar çözücüler (su, metilen klorür veya alkol gibi) veya polar olmayan çözücüler (toluen veya heksan gibi) ile çıkarılabilir. Örnek ekstraktif maddeler arasında yağlar, balmumları, alkaloidler, proteinler, basit şekerler, sakızlar, reçineler, nişastalar, glikozitler ve uçucu yağlar bulunur. Ekstraktifler, metabolizmada ara madde olarak, enerji rezervleri olarak ve mikrobiyal ve böcek saldırısına karşı savunma olarak işlev görürler.

1.3. Biyokütle Dönüşüm Prosesleri

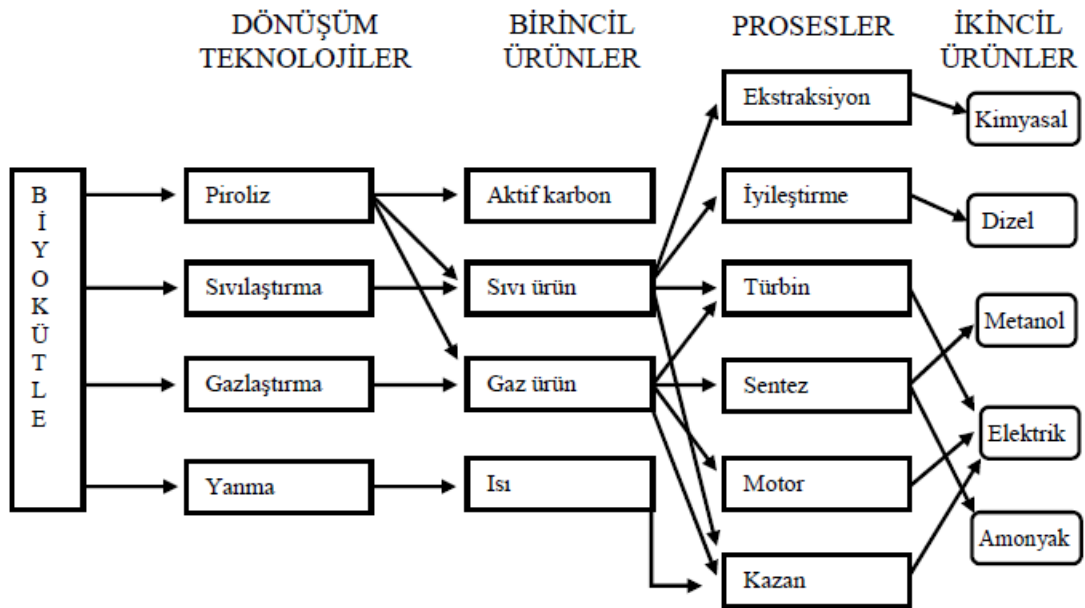
Biyokütle, bir dizi farklı proses kullanılarak yararlı enerji formlarına dönüştürülebilir. Dönüşüm sürecinin seçimini etkileyen faktörler şunlardır; biyokütle hammaddesinin türü ve miktarı; enerjinin istenen şekli, çevresel standartlar, ekonomik koşullar ve projeye özel faktörler. Şekil 1.6'de biyokütleye uygulanan dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler ile kullanım alanları görülmektedir.



Şekil 1.6. Biyokütleye uygulanan dönüşüm süreçleri, ürünler ve uygulamaları (Eren, 2017).

1.3.1. Termokimyasal dönüşüm teknolojileri

Termokimyasal dönüşüm teknolojisinin temelinde ısı etkileşimi sonucu birimlerin parçalanması olayı vardır. Biyokütlenin termo-kimyasal dönüşümü için dört ana işlem kullanılır. Bunlar, piroliz, hidrotermal sıvılaştırma, yakma ve gazlaştırma işlemidir.



Şekil 1.7. Biyokütle dönüşüm teknolojileri şeması (Eren, 2017).

Yakma

Biyokütlenin doğrudan yakılarak enerji üretilmesi, bilinen en eski yöntem olmasına karşın, son yıllarda verimi yükseltmek için yeni yakma sistemleri geliştirilmektedir. Özellikle biyokütle ile çalışan termik santral yapımında akışkan yataklı sistemler alışıla gelmiş yakma sistemlerinin yerlerini almaktadır. Biyoküttelede depolanmış kimyasal enerjinin dönüşümü ile ısı, mekanik güç veya soba, fırın, kazan, buhar türbinleri ve turbo jeneratörler gibi ekipmanlarda kullanılmak üzere elektrik üretilir. Biyokütlenin yanmasıyla yaklaşık olarak 800–1000°C sıcaklıklarda sıcak gazlar üretilir. Her tür biyokütlenin yakılması mümkündür ancak pratikte eğer önceden kurutulmamış ise nem içeriği <50%olanların kullanılması uygundur. Yüksek nem içeriğine sahip biyokütlenin biyolojik dönüşüm işlemlerine tabi tutmak daha elverişlidir (McKendry, 2002).

Gazlaştırma

Gazlaştırma, organik malzemenin yanıcı gazlara indirgenme koşulları altında, karbondioksit ve suya tam yanma için gereken miktara kıyasla, alt-stokiyometrik miktarlarda ilave edilen oksijen ile termal dönüşümü olarak tanımlanır. Gazlaştırma prosesi, gazlaştırma için gerekli enerjiyi sağlamak için ekzotermik oksidasyon reaksiyonları kullanılarak veya ilave oksijen yokluğunda duyarlı ısı eklenmesi yoluyla piroliz yoluyla doğrudan oksijen ilave edilerek gerçekleştirilebilir. Her iki durumda da, su-gaz kaydırma reaksiyonu yoluyla ilave hidrojen üretimini teşvik etmek için su, buhar formunda eklenebilir. Biyokütlenin gazlaştırılmasıyla, heterojen bir katı malzeme, ısıl işlem, endüstriyel işlem uygulamaları, elektrik üretimi ve sıvı yakıt üretimi için güvenilir bir şekilde kullanılabilen, tutarlı kalitede bir gaz halindeki yakıt ara maddesine dönüştürülür.

Piroliz

Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılması neticesinde meydana gelen ısıl parçalanma olayıdır. Bu yöntem biyokütleyi daha faydalı yakıtlara dönüştürmede kullanılan temel termokimyasal işlemlerden biridir. Biyokütlenin pirolizi ile katı, sıvı ve gaz ürünleri elde edilir. Biyokütlenin pirolizinde oksijensiz ortamda yaklaşık 500 °C’de yapılan ısıtmada piroliz şartlarına bağlı olarak farklı oranlarda, sıvı ürün (biyoyağ), karbonca zengin katı ürün (char) ve gaz ürün açığa çıkar (Chen ve ark., 2008).

Sıcaklık ve işlem şartlarına bağlı olarak piroliz çeşitleri; geleneksel piroliz, yavaş piroliz, hızlı piroliz ve flash piroliz olmak üzere dörde ayrılır. Bunlardan başka vakum, ablative, ultra ve hidropiroliz gibi ileri piroliz teknolojileri de bulunmaktadır (Bridgwater, 1994).

Geleneksel piroliz yavaş piroliz olarak da bilinen tekniği ucuz ve verimli bir yöntemdir. Piroliz ürünleri olarak katı, sıvı ve gaz ürünler meydana gelmektedir. Gaz ürün verimini artırmak için yüksek sıcaklıklar, sıvı ürün için daha düşük sıcaklıklar tercih edilir. Bu piroliz tekniği daha çok yüksek katı ürün verimi elde etmek için kullanılabilir (Ertaş, 2010).

Piroliz ürün verimini etkileyen faktörler piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, tanecik boyutu, piroliz ortamı, basınç, katalizör, alıkonma süresi ve reaktör tipidir. Bunlardan sıcaklık ürün verimini etkileyen en önemli parametre olarak kabul edilebilir. Yüksek sıcaklıklarda gaz fazdaki hidrokarbonlar ve katran daha kolay parçalanır, hidrojen oranı ve toplam gaz ürün miktarı artar. Sıcaklık artışı ile sıvı ve katı ürünlerdeki H/C ve O/C oranlarının azaldığı tespit edilmiştir (Li ve ark., 1999).

Isıtma hızı da piroliz ürünlerinin kimyasal bileşimini etkileyen önemli faktörlerden birisidir. Ancak ısıtma hızı sıcaklık ve alıkonma süresi ile beraber değerlendirilmelidir. Yüksek ısıtma hızı, kısa ve orta alıkonma süresinde ve yüksek sıcaklıklarda gaz ürün daha fazla oluşurken düşük sıcaklıklarda sıvı ürün verimi daha fazladır (Bridgwater ve ark., 2002). Parçacık boyutunun küçü olması piroliz işlemi esnasında örnekle reaktör arasındaki ısı transferini artırdığı için piroliz de parçacık boyutu da önemli faktörlerden biridir. Diğer taraftan yüksek parçacık boyutu ısı transferini azalttığı için piroliz işleminde pek tercih edilmemektedir (Keleş, 2009).

Parçacık boyutundaki artış ile kütle transferi sınırlaması söz konusu olur ve merkez sıcaklık yüzeyin sıcaklığından daha düşük olur, böylece katı ürün veriminde artış olurken sıvı ve gaz ürünlerin veriminde azalma meydana gelir (Encinar ve ark., 2000.; Şensöz ve Kaynar, 2006; Ertaş, 2010).

Piroliz ortamı normal (statik), sürükleyici gaz (N_2 , He, Ar, gibi), hidrojen (hidropiroliz) ve su buharı olabilir. Farklı ortamların kullanılması ürünlerin miktar ve kalitesini etkilemektedir (Minkova ve ark., 1990). Sürükleyici gaz ortamında sıvı ürün veriminin, statik piroliz ortamına göre arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, sürükleyici gazın oluşan piroliz ürünlerini hızla ortamdan uzaklaştırıp, ikincil tepkimelerin önlenmesi ve dolayısıyla kütle iletim sınırlamasını ortadan kaldırmasıdır (Şimşek, 2006).

Basınç uçucu madde verimini etkiler ve yüksek basınç ile tepkimede kalma süresi azalır. Orta sıcaklıklarda düşük basınç ile sıvı ürün miktarı artmaktadır. Bununla beraber yüksek basınç, parçalanma reaksiyonlarını artırır ve hafif hidrokarbon gazların artmasına neden olur.

Yüksek basınçta meydana gelen pirolizlerde katı ürün verimi; düşük basınçlarda ise sıvı ürün verimi artmaktadır (Bridgwater, 1994).

Katalizör genel olarak reaksiyonun hızını artıran ve reaksiyondan kimyasal değişime uğramadan çıkan maddedir. Katalizör reaksiyon mekanizmasını kimyasal olarak değiştirir. Katalizörlerin kullanımı ve gelişimi, ürün verimi ve seçiciliği açısından önem taşır. Verim, harcanan numune başına elde edilen ürün miktarıdır. Katalizörler, bazı ürünlerin oluşumunu hızlandırırken, bazı ürünlerin oluşumunu yavaşlatabilmektedir. Katalitik reaksiyonlar, akışkan katı ara yüzeyinde olmasından dolayı, bunu ancak geniş bir ara yüzey karşılayabilir. Pek çok katalizör, bu yüzden gözenekli bir yapıya sahiptir. Gözenekleri değişik moleküllerin, aktif yüzeylerde bir dereceye kadar alıkonma sürelerini kontrol ederek, istenen moleküllerin reaksiyona girmelerini sağlarlar (Fogler, 1996; Vitolo ve ark., 2001; Nokkosmaki ve ark., 2000; Çemrek, 2011).

Pirolizden Elde Edilen Ürünler

Sıvı Ürün

Biyokütlenin pirolizi ile elde edilen sıvı ürünlere; pirolitik sıvı, piroliz yağı, biyoyağ, biyoham petrol, biyoyakıt, odun sıvısı ve odun yağı gibi isimler verilebilir. Sıvı ürün koyu kahve renkli, akışkan ve belirgin bir is kokusuna sahiptir. Kimyasal olarak oksijenli bileşikler içeren hidrokarbonlar ve sudan oluşan bir karışımdır. İçeriğinde bir miktar katı ürün de bulunabilir. Biyoyağların fiziksel özellikleri petrolden elde edilen yakıtlardan farklıdır. Biyoyağlar; selüloz, hemiselülozlar ve ligninin bozunma reaksiyonlarıyla meydana gelen değişik boyutlardaki moleküllerden oluşmuş bir karışımdır. Biyoyağların elementel yapısı biyokütlenin elementel yapısına benzemektedir (Bridgwater, 2004). Biyoyağları oluşturan organik bileşikler su, metoksifenoller, katekoller, siringoller, vanilin, furan karboksi aldehytler, ojenoller ve izo ojenoller, pironlar, asetik asit, formik asit ve diğer karboksilik asitler şeklinde sıralanabilir. Ayrıca, hidroksi aldehytler, hidroksi ketonlar ve fenolik bileşikler katranın kimyasal yapısının büyük bir bölümünü oluşturur. Katranda bulunan oligomerik bileşiklerin büyük bir kısmı ligninin, geriye kalan kısmı ise selülozun ve hemiselülozların pirolizi sonucunda oluşur (Mohan ve ark., 2006; Yanık ve ark., 2007).

Piroliz sıvı ürünü tipik olarak koyu kahve renklidir. Kullanılan hammaddeye ve piroliz tekniğine göre, renk siyah, koyu kırmızı-kahverengi ve koyu yeşil olabilir. Koyu yeşil rengi veren unsur yüksek azot içeriğidir. Sıvı ürünün belirgin keskin bir kokusu vardır. Bu kokunun

sebebi düşük moleköl ağırlıklı aldehit ve asitlerden dolayıdır. Sıvı ürün, formaldehit ve asetik asitten kompleks yüksek moleköl ağırlıklı fenoller, şekerler ve diğer oligosakkaritlere uzanan değişik oranlarda yüzlerce farklı kimyasal içermektedir (Bridgwater,2003).

Katı Ürün

Piroliz sonucu meydana gelen katı ürünün gözenekli bir yapısı olup aktif karbon gibi kullanılabilir. Odun kömürü veya char olarak adlandırılan katı ürün, inorganik kısımdan ve dönüşüme uğramayan karbonsu organik kısımdan oluşmaktadır. Katı ürünler; adsorbent, evsel ısıtma, metalürji ve kimyasal üretiminde kullanılmaktadır (Karaosmanoglu ve Tetik, 1999).

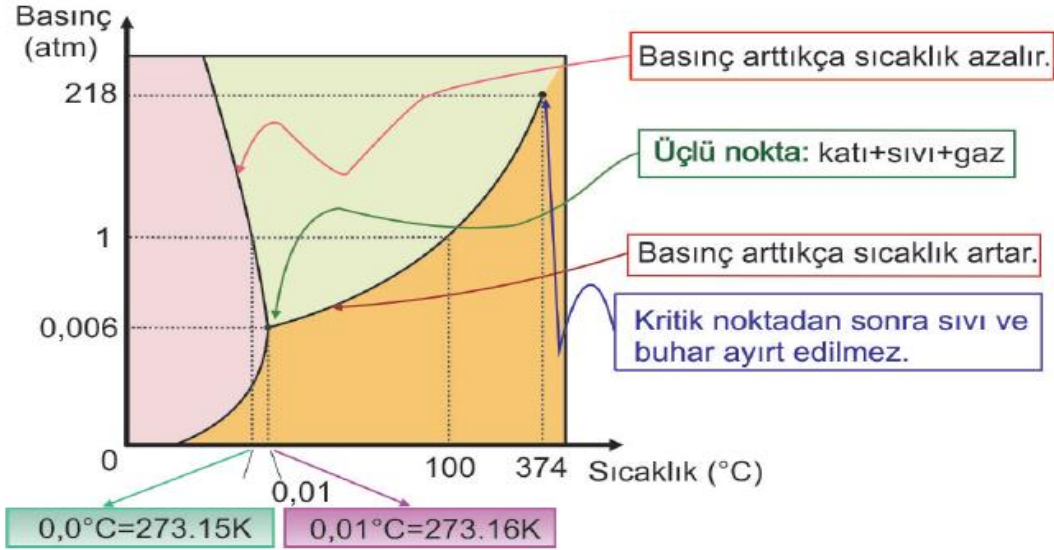
Gaz Ürün

Gaz ürün piroliz sonucu meydana gelen ve yoğunlaşmayan doymuş ve doymamış hidrokarbon karışımlarından meydana gelmektedir. Gaz bileşimi H_2 , CO_2 , CH_4 , CO , H_2O ve organik bileşenlerin gazlarından oluşur. Gaz ürün güç santrallerinde ve ısıtma işlemlerinde enerji amaçlı kullanılabilir. Biyokütlenin pirolizinden CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , C_2H_4 ve C_2H_6 gazları elde edilebilir. Biyokütle kükürt içeriği barındırmadığından SO_x gibi çevreye zararlı ürünler piroliz işlemi sonunda meydana gelmez (Li ve ark., 2007). Gaz ürün metanla birlikte önemli miktarda CO_2 içerir (Goyal ve ark., 2008). Gaz ürün; piroliz öncesi hammaddenin kurutulmasında ve ısıtma işlemlerinde kullanılabilir. Gaz bileşimi; su miktarı, reaksiyonun sıcaklığı, piroliz ürününün yükseltgenme derecesi gibi birçok durumdan etkilenmektedir.

Hidrotermal sıvılaştırma

En doğal çözücü olan su kritik üstü koşullarda çok farklı özelliklere sahip olmaktadır. Su normal şartlarda organik bileşikleri çözemez ancak kritik üstü koşullarda kazanmış olduğu özellikler ile organik bileşikleri çözebilir. Normal şartlarda suyun dielektrik sabiti yüksektir, kritik üstü şartlarda ise suyun dielektrik sabiti normal koşullardaki asetonun dielektrik sabitine yaklaşmaktadır. Bu aralıktaki dielektrik sabitine sahip olan su hidrofobik maddeleri de çözebilir. Ayrıca suyun yapısı kritik sıcaklık ve basınç değerlerinin ($374.8^\circ C$ -221.3 bar) üzerinde polar özellikten apolar özelliğe doğru değişir. Kritik üstü koşullardaki su karışımlarının difüzyon hızı yüksek, vizkozitesi ise düşüktür. Yüksek sıcaklıklarda, ısı

reaksiyon hızı artar, bu da reaktördeki karışma hızını arttırarak organik maddelerin daha iyi çözünmesini, oksijenle hızlı etkileşmeyi ve tuzların çökmesini sağlar. Yüksek difüzyon ve düşük viskozite, karışabilirlik özelliğiyle de birleşince kritik üstü su; homojen, hızlı ve verimli reaksiyonlar için mükemmel bir ortam haline gelmektedir.



Şekil 1.8. Suyun kritik sıcaklık ve basınç grafiği (Thiruvankadam ve ark., 2015).

Hidrotermal sıvılaştırma, biyokütlenin yüksek enerji içeriğine sahip sıvı ürünlere dönüştürülmesinde kullanılan termokimyasal bir işlemdir. Genellikle kritik altı su koşullarında ve yüksek basınçta gerçekleştirilir ve biyoyağ olarak adlandırılan organik bir sıvı elde edilir (Toor ve ark., 2011). Bu süreç 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 çok kısa sürelerde (saat, gün) sıvı yakıt elde edilir (Patil, 2008). Suyun benzersiz ve çevreci bir çözücü olması, işlemin ıslak biyokütlelere uygulanabilmesi ve dolayısıyla biyokütlenin kurutulma zorunluluğunun olmaması, piroliz gibi işlemlerden daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilmesi ve yüksek enerji verimliliği hidrotermal sıvılaştırmayı cazip hale getirmektedir (Tekin ve ark., 2012). Hidrotermal sıvılaştırmanın hedefi biyokütlenin dönüşümü sonrasında entalpi yoğunluğu yüksek ticari fosil yakıtı elde etmektir. Sürecin en önemli ve dikkat edilmesi gereken kısmı yüksek basınç kullanımının oluşturacağı maliyet ve risktir.

Hidrotermal sıvılaştırma işleminde biyokütlenin suda çözünen kısmı, 100 °C'de suya dağılmaya başlar ve bunu takiben 150 °C'nin üzerindeki hidroliz olayı gerçekleşmeye başlar selülozik ve hemiselülozik biyokütle fraksiyonlarının monomerik zincirlerinde parçalanma

meydana gelir. 1 MPa basınç değerinde altında 200 ° C sıcaklıkta bulamaç oluşur ve mekanizma sıvılaştırma ya da gazlaştırmaya doğru ilerler (Yokoyoma ve Matsumura, 2008; Kumar ve ark., 2018). Hemiselüloz amorf yapısı nedeniyle kolaylıkla parçalanabilir, selüloz ise orta derecede polimerleşebilme özelliği ile bio-oil oluşumuna yüksek oranda katkı yaparlar, lignin ise kompleks yapısı ve sınırlı depolimerizasyon yeteneği ile daha çok katı oluşumunda etkindir (Zhong ve Wei, 2004).

Biyokütle kaynağı olarak kullanılan hammaddenin parçacık büyüklüğü, daha yüksek depolimerizasyon dereceleri için etkilidir. Ancak yapılan denemelerde hidrotermal sıvılaştırma ortamında gerçekleşen reaksiyonlar dikkate alındığında, parçacık büyüklüğünün çok etkin bir parametre olmadığı görülmüştür. Öğütme işleminin maliyeti de dikkate alındığında, etkin olmayan bu parametre için genellikle denemeler optimum bir parçacık boyutunda yapılır. Biyokütle, birbirinden farklı yapıda birçok bileşikten oluşmaktadır. Bu bileşiklerin sahip olduğu farklı molekül ve kimyasal yapılar nedeniyle, biyokütle içerisinde yer alan lignin, selüloz, hemiselüloz gibi ana bileşenler, hidrotermal ortamda farklı davranış gösterebilmekte ve bunun sonucunda hammadde yapısına bağlı olarak farklı ürünler ortaya çıkabilmektedir (Durak, 2019).

1.4. Termokimyasal Dönüşümde Kullanılan Katalizörler

1.4.1. MCM-41 katalizörü

Mezogözenekli yapıda olan ve M41S ailesi olarak adlandırılan malzemeler ilk olarak 1992 yılında Mobil Araştırma Grubu tarafından sentezlenmiştir. Bu malzemeler yüksek yüzey alanına, iyi tanınmış gözenek şekline, düzenli gözenek dizilimine, ayarlanabilir gözenek boyutuna sahip olduklarından ve yüzey özelliklerinin kolaylıkla değiştirilebilmesinden dolayı katalizör ya da katalizör için destek malzemesi olarak kullanılabilir (Kresge vd. 1992). Tek boyutlu hegzagonal yapıda olan MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41), üç boyutlu kübik yapıya sahip MCM-48 (Mobil Composition of Matter No. 48) ve tabakalı yapıdaki MCM-50 (Mobil Composition of Matter No. 50) bu ailenin başlıca üyeleridir (Vartuli vd. 1994). Bu malzemelerin gözenek duvarları genellikle amorfudur. Bu nedenle gözenek duvarları kristal yapılı olan zeolitlere göre daha geniş kullanım alanlarına sahiptir (Toumi ve ark., 2007).

M41S malzemelerinin sentezindeki en önemli farklılık sentez çözeltisindeki yüzey aktif madde/silikat oranıdır. Çözeltinin pH değeri değiştiğinde elde edilen ürünün yapısı

değişmektedir. M41S malzemelerinin sentezinde sulu çözeltideki yüzey aktif madde iyonları polar çözücü molekülleri ile ters etkileşimi aza indirebilmek amacıyla birleşerek miselleri oluşturur. Yüzey enerjisini en aza indirebilmek amacıyla misellerin en çok tercih edilen şekli küredir. Miseller küresel yapı dışında tüplere dönüşebilir ve çubuksu miseller oluşabilir. Sulu çözeltideki yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça misel kümeleri öncelikle MCM-41 yapısına benzer olarak altıgen yapıya, sonra MCM-48 yapısına benzer kübik kristal yapıya, daha sonra da MCM-50 yapısına benzer tabakalı yapıya dönüşür (Vartuli ve ark., 1994). MCM-41 yapısında yüzey aktif madde/silikat oranı 1'den azken, MCM-48 yapısındaki bu oran 1'den büyüktür. Yüzey aktif madde/silikat oranı arttıkça tabakalı yapıya sahip MCM-50 sentezlenir. Ancak MCM-50 malzemesi yüksek sıcaklıklarda kararsız bir yapıya sahip olduğu için çalışmalarda tercih edilen bir malzeme değildir. Sentez çözeltisindeki su oranı arttıkça hekzagonal yapılı, su oranı azaldıkça tabakalı yapılı malzemeler sentezlenir. MCM-50 malzemeleri MCM-41 malzemelerine oranla daha kalın duvarlar içermektedir. Yüksek yüzey alanına (~1600 m²/g), belirli gözenek hacmine (1,2 cm³/g) ve termal kararlılığa sahip MCM-48 yapısı ise MCM-41'e göre daha karmaşıktır (Leon, 2006). M41S ailesine ait istenilen malzeme sentezlenirken gerekli olan kimyasalların mol oranları hesaplanmalı, sentez çözeltisi uygun pH değerine ayarlanmalıdır. Sentez sırasında kullanılan yüzey aktif maddenin içerdiği karbon zincirinin uzunluğu değiştirilerek de sentezlenen malzemelerin gözenek çapı değiştirilebilmektedir (Stein ve Melde, 2001; Bandyopadhyay ve Gies, 2005; Guthrie, 2012).

Çalışmamızda M41S ailesi üyeleri (MCM-41, MCM-48 ve MCM-50) göz önüne alındığında hekzagonal yapıda, düzenli gözenek dizilimine sahip, gözenek boyutu ayarlanabilen, yüksek yüzey alanlı, yüksek sıcaklıklarda yapı kararlılığını koruyabilen MCM-41 malzemesi seçilmiştir. Bu malzemenin sentezi ve karakterizasyonu üzerine çalışmalar yapılmış ve katalizör etkinliği araştırılmıştır (Gedikli, 2017).

1.4.2. NaF/Al₂O₃ katalizörü

NaF/Al₂O₃ katalizörü ilk defa sentezlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar incelenerek bu katalizör seçilmiştir.

Yapılan çalışmanın amacı sürdürülebilir ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyokütlenin etkin bir şekilde sıvı ürünlere dönüştürülmesidir. Bu amaçla biyokütle kaynağı olarak doğada kendiliğinden yetişen ve doğaya dayanıklı bir bitki olan *Crambe orientalis* bitkisi seçilmiştir. Bu şekilde atıl olan bir malzeme enerji hammadde kaynağı olarak kullanılmıştır. Daha verimli dönüşüm için iki farklı dönüşüm yöntemi kullanılmıştır. Denemeler sonunda elde

edilen ürünlere göre hangi yöntemin kullanılabileceği hakkında fikir beyan edilebilecektir. Piroliz prosesi için yüksek gözenek yapısı ve ısı dayanımı özellikleri nedeniyle MCM-41, MCM-41/Al, MCM-41/Fe katalizörleri kullanılmıştır. Hidrotermal proses için literatürde bu proses şartlarına uygun Al_2O_3 destek materyaline NaF tutturularak NaF/ Al_2O_3 katalizörü sentezlenmiştir. Literatürde KF/ Al_2O_3 katalizörü sentezlenmiştir, buradan hareketle NaF/ Al_2O_3 katalizöründe etkin olabileceği düşünülmüştür. Piroliz prosesi için belirlenen 300, 400 ve 500 °C sıcaklık hammaddenin TGA analizi sonucunda belirlenmiştir. Hidrotermal proses için sıvı ürün veriminin daha yüksek olduğu kritik altı sıcaklıklar kullanılmıştır. Katalizör oranları literatür çalışmaları dikkate alınarak belirlenmiştir.



2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

2.1. Piroliz

Literatürde farklı biyokütle kaynaklarının ve katalizörlerin kullanıldığı birçok çalışma yapılmıştır.

Xhantium strumarium bitkisi saplarının piroliz yöntemiyle sıvı ürünlere dönüştürüldüğü bir çalışmada katalizör olarak bor minerallerinden uleksit, kolemanit ve boraks kullanılmıştır. Yapılan çalışma dakikada 50 °C ısıtma hızı ile üç farklı sıcaklık aralığında (350, 450 ve 550 °C) yürütülmüştür. Elde edilen ürünler GC-MS ve FT-IR analiz yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi (%27.97) kolemanit katalizörü varlığında elde edilmiştir. Denemeler sonunda biyokütle dönüşümünde katalizör ve sıcaklığın etkili olduğu bulunmuştur (Durak, 2016).

Yapılan bir çalışmada biyokütle kaynağı olarak Glycyrrhiza glabra L. bitkisi kullanılmıştır. Denemelerde üç farklı sıcaklık (350, 450, 550 °C) beş farklı katalizör kullanılmıştır (ZnO, FeCl₃, K₂CO₃, Al₂O₃, Na₂B₄O₇·10H₂O). Elde edilen sıvı ürünler GC-MS analiz yöntemiyle incelenmiştir. Yapılan çalışmada en yüksek dönüşüm oranına (%74.50) ve en yüksek sıvı ürün verimine (%34.35) Na₂B₄O₇·10H₂O katalizörü varlığında 550 °C’de ulaşılmıştır. Deneler sonunda elde edilen sıvı ürün içerisinde, 350 °C sıcaklıkta 133, 550 °C ise 148 farklı bileşik olduğu GC-MS analizi ile tespit edilmiştir (Aysu ve Durak, 2015).

Şahin (2021), yaptığı çalışmada, kalsinasyon işleminin sol-jel yöntemiyle elde edilen mezogözenekli MCM-41’in (Maddenin Mobil Kompozisyonu 41) özellikleri üzerindeki etkisini değerlendirmeye çalışmaktadır. Kalsine edilmiş ve işlenmemiş numunelerin karakterizasyonu, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizi ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, kalsinasyon işleminin MCM-41 malzemeleri üzerinde önemli bir etki gösterdiğini gösterdi. Kalsinasyondan sonra, MCM-41 numunesi, işlenmemiş olana kıyasla daha yüksek yüzey alanına ve daha küçük gözenek çapına sahipti. Son olarak, kalsinasyon etkili bir gözenek modülasyon prosedürü olarak görev yaptı ve böylece MCM-41 çalışmalarının morfolojisi üzerinde önemli bir etki sağladı (Şahin, 2021).

Mezogözenekli malzemelerin bilinen gruplarından biri MCM-41’dir. Gedikli ve ark. (2015), yaptıkları çalışmada, çözücü olarak su, yüzey aktif madde olarak setiltrimetilamonyum bromür (CTAB), silika kaynağı olarak sodyum silikat ve tetraetilortosilikat (TEOS)

kullanılarak, mezogözenekli MCM-41 doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ve sonokimyasal sentez yöntemi ile sentezlenmiştir. Ayrıca silika kaynağının ve sentez yönteminin ürünlerin dağılımına etkileri incelenmiştir. Her iki yöntem de başarılı katalizörler verdi. Hazırlanan mezogözenekli moleküler, XRD, SEM ve BET yüzey alanı ile karakterize edildi. Sentezlenen MCM-41 malzemeleri, baskılı devre kartlarının hurda cep telefonlarının pirolizinde katalizör olarak kullanılmış ve bunların etkinliği tartışılmıştır (Gedikli ve ark., 2015).

Alüminyum metali ile desteklenmiş Al-MCM-41 tipi mezogözenekli katalizörler hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. Elde edilen katalizörlerin yapısı XRD, SEM, EDS ve BET analizleri ile karakterize edilmiştir. Bu amaçla elde edilen Al-MCM-41 atık cep telefonu devre kartlarının pirolizinde katalizör olarak kullanılarak sıvı ürün verimi üzerine etkisi araştırılmıştır (Bozkurt ve Gedikli, 2016).

Yapılan bir araştırmada avokado çekirdeğinden piroliz yöntemiyle katalizörlü ve katalizörsüz ortamda 400- 600 °C de yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada en yüksek sıvı dönüşüm oranına 500 °C de KOH katalizörü kullanılarak ulaşılmıştır. En yüksek ısı değeri sahip (36.07 Mj/kg) biyo yağ ise katalizörsüz ortamda 400 °C de elde edilmiştir (Durak ve Aysu, 2015).

Kavak ve akçaağaç kabuklarının 0.5 saniye alıkonulma süresi ile yapılan flaş piroliz çalışmasında, %60-70 dönüşüm ile sıvı ürün elde edilmiştir. Çalışmanın diğer aşamasında ise buğday sapları, mısır sapları ve şeker kamışı küspesi azot ortamında, 450-650 °C sıcaklık aralığında piroliz yapılmış ve elde edilen sıvı ürün veriminin %40-60 aralığında olduğu tespit edilmiştir (Scott ve ark., 1992).

Ayçiçeği küspesinin sabit yataklı reaktörde pirolizinin incelendiği bir çalışmada ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı, tane boyutu ve azot akış hızının piroliz ürünleri üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda en yüksek sıvı ürün veriminin 550 °C sıcaklıkta, 7 °C.dk-1 ısıtma hızında ve 100 cm³.dk⁻¹ azot akış hızında %23 olarak elde edildiği bildirilmiştir (Cemek ve Küçük, 2001).

Sabit yataklı reaktörde keten tohumunun hızlı pirolizinin yapıldığı bir başka çalışmada, piroliz sıcaklığı, tane boyutu, ısıtma hızı ve gaz akış hızını parametrelerinin piroliz ürünleri üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda Maksimum sıvı ürün veriminin %57.7 olarak 550 °C sıcaklıkta, 0.6 mm < dp < 1.8 mm tane boyutunda, 300 °C.dk-1 ısıtma hızında ve 100 cm³.dk⁻¹ N₂ akış hızında elde edildiği bulunmuştur (Açıkgöz ve ark., 2004).

Çam odunu talaşının Al-MCM-41 katalizörleri varlığında 500 °C de pirolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonucunda elde edilen ürünler piroliz-gaz kromatografisi/kütle spektrometresi ile analiz edilmiştir. Katalizörün piroliz ürünüde önemli değişikliklere neden

olduğu bulunmuştur. Yapılan çalışmada katalizörün asetik asit ve furan miktarını arttırdığı fakat daha yüksek molekül ağırlıklı fenollerin miktarını azalttığı tespit edilmiştir (Adam ve ark., 2005).

Aspir tohumunun biyokütle kaynağı olarak kullanıldığı bir çalışmada, aspir tohumunun pres küspesinin sabit yataklı reaktörde pirolizi gerçekleştirilmiştir. Piroliz parametreleri olarak; sıcaklık, ısıtma hızı ve sürükleyici gaz akış hızı ele alınmıştır. En yüksek sıvı ürün verimi 500 °C piroliz sıcaklığında, 50 °C/dk ısıtma hızında ve 100 cm³/dk azot akış hızında %36.06 olarak bulunmuştur. Sıvı ürünler FT-IR ve ¹H- NMR analizleri ile incelenmiş, sıvı ürünün fenol, keton, aldehit, ester ve eterlerden oluştuğu belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, maksimum katran verimine 500 °C piroliz sıcaklığında ulaşılmıştır. Isıtma hızının artmasıyla katran verimi de artmış ve en yüksek katran verimi (%33.82) 50 °C/dk ısıtma hızında, 500 °C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. Katranların ve katı ürünlerin yapılarını aydınlatılması için, elde edilen ürünler spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle incelenmiştir (Angın, 2005).

Çörek otu küspesi Ca(OH)₂, Al₂O₃, SnCl₄.5H₂O katalizörleri ve katalizörsüz olarak 300, 400 ve 500 °C'de piroliz yöntemi ile sıvı ve katı ürünlere dönüştürülmüştür. Elde edilen sıvı ve katı ürünler GC-MS, Elemental, FT-IR, ¹H NMR ve SEM analiz yöntemleri ile incelenmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi, Al₂O₃ katalizörü varlığında %30 olarak elde edilmiştir. Tüm katalizörlerin dönüşüm üzerinde etkili olduğu bulundu. Deneyler sonunda elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçlarına göre ısı değerleri 32.44 ile 36.19 MJ/kg arasında bulunmuştur. Sıvı ürünlerin GC-MS analizi sonuçlarına göre sırasıyla 300, 400 ve 500°C reaksiyon sıcaklıklarında monoaromatikler, alifatikler, oksijenli bileşiklerden oluşan toplam 77, 61 ve 66 adet bileşik elde edilmiştir. Sıvı ürünleri incelemek için kullanılan FT-IR ve ¹H NMR sonuçları GC-MS sonuçlarını desteklemektedir (Durak ve ark., 2019).

Switchgrass bitkisinin pirolizinin incelendiği bir çalışmada, piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlerin fizikokimyasal özellikleri incelenmiştir. Üç farklı nem içeriğine (%5, %10 ve %15) sahip hammadde üç farklı sıcaklıkta (450, 500 ve 550 °C) 3x3 faktöriyel deney şeklinde biyoyağ özelliklerini geliştirmek için piroliz parametreleri optimize edilerek pirolizler gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak uygulanan optimal piroliz koşulları ile biyoyağ verimi iki katından fazla , pH %20.4, ısı değer %18.1 artmış, yoğunluk %5.9, su miktarı %36, viskozite %40, katı içeriği %57 ve kül miktarı %41.9 azalmıştır (He ve ark., 2009).

Lactuca scariola saplarının 350, 450 ve 550 °C sıcaklıklarda katalizörlü (H₃BO₃, NaOH, Na₂B₄O₇.10H₂O, ZnCl₂, K₂CO₃) ve katalizörsüz sıvı ve katı ürünlere dönüştürülmesinde sıcaklığın ve katalizörün etkisi incelenmiştir. Bir termokimyasal dönüşüm yöntemi olan bir piroliz yöntemi kullanılmıştır. En yüksek sıvı ürün verimi ZnCl₂ varlığında (%33.97) elde

edilmiştir. Elde edilen sıvı ve katı ürünler GC-MS, Elemental, FT-IR, SEM ve ^1H NMR analiz yöntemleri ile incelenmiştir. Katalizörlü ve katalizörsüz deneylerde sıcaklık $350\text{ }^\circ\text{C}$ iken, genel olarak aromatikler, alifatikler, oksijenli, azotlu ve polisiklik bileşiklerden oluşan 98 farklı bileşik elde edilmiştir; $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 92 farklı bileşik ve $550\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 88 farklı bileşik elde edilmiştir (Eren ve Durak, 2019).

Fındık, ceviz, badem ve ayçiçeği kabuklarının pirolizi üzerine sıcaklığın etkisinin incelendiği çalışmada, deneyler $500\text{--}1200\text{ K}$ sıcaklık aralığında silindir bir reaktörde yapılmıştır. Deney sonuçlarından sıcaklığın her bir örnekten elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün miktarlarına etkisi araştırılmıştır. Katı ürün verimi sıcaklığın artması ile azalmıştır. En yüksek sıvı ürün 650 ile 800 K sıcaklık aralığında elde edilmiştir. Katı ürün bileşimi ve üst ısı değerler hesaplanmış olup en yüksek ısı değeri $\%32$ olarak bulunmuştur. Sıcaklık ile sabit karbon içeriği ve üst ısı değerler arasında ileri derecede doğrusal bir korelasyonunun olduğu saptanmıştır (Demirbaş, 2006).

Iliopoulou ve ark. (2007), iki mezogözenekli aluminasilikat Al-MCM-41 malzemeleri ($\text{Si}/\text{Al} = 30$ veya 50) biyokütle piroliz buharlarının yerinde iyileştirilmesi için kullanılmış ve MCM-41 örneği ve katalitik olmayan biyokütle pirolizi ile karşılaştırılmıştır. Ürün verimleri ve elde edilen sıvı ürünün kalitesi, kullanılan MCM-41 katalizörlerinden etkilenmiştir. Al-MCM-41 katalitik malzemeleri kullanıldığında, sıvı ürün kalitesindeki en önemli gelişme, fenollerin konsantrasyonlarındaki artış ve istenmeyen korozif asitlerdeki azalma olmuştur. (Iliopoulou ve ark., 2007).

Bu çalışmada katalitik pirolizde farklı MCM-41 katalizörlerinin kullanımı araştırılmıştır. Farklı Si/Al oranına sahip ve Cu, Fe ve Zn metallerini içeren üç farklı Al-MCM-41 malzemesi sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve sabit katalitik reaktörde iki farklı biyokütle kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar katalitik olmayan geleneksel piroliz ile karşılaştırıldığında, MCM-41 varlığı piroliz ürünlerin kalitesini önemli ölçüde değiştirmiştir. Bütün katalizörler, yapışkan endüstrisinde önem taşıyan fenolik bileşiklerin miktarını arttırmıştır. Fe– Al-MCM-41 and Cu–Al-MCM-41 katalizörlerinin fenol üretiminde en iyi katalizörler olduğu bulunmuştur. Al-MCM-41 varlığı ayrıca üretilen sıvı ürünündeki istenmeyen oksijenlenmiş bileşiklerin fraksiyonunu azaltmış ve bu durum üretilen sıvı ürünün daha kararlı olduğuna bir işaret olarak görülmüştür (Antonakou ve ark., 2006).

2.2. Hidrotermal Sıvılaştırma

Literatürde birçok farklı biyokütle kaynağı hidrotermal sıvılaştırma yöntemi ile yeni ürünlere dönüştürülmüştür. Bu çalışmalarda birçok katalizör kullanılmıştır.

Ligninin katalitik hidrotermal sıvılaştırması (HTL), MCM-41 mezogözenekli katalizör üzerinde farklı metal destekli farklı çözücüler (su, metanol ve etanol) varlığında çeşitli sıcaklıklarda (250-310 °C) ve reaksiyon sürelerinde incelenmiştir. Etanol çözücü durumunda, Ni-Al/MCM-41 ile ağırlıkça %56.2'lik maksimum biyo-yağ verimi elde edildi. Ancak su durumunda biyo-yağ verimi (ağırlıkça %44.3); metanol solventi (ağırlıkça %48.1) için biyo-yağ verimini önemli ölçüde artırmıştır. Alkollü çözücülerin, katalizör varlığında lignin ayrışmasını desteklediği belirtilmiştir; su çözücü, lignin bozulmasını önemli ölçüde iyileştirir. Ni ve Al'in MCM-41'e yüklenmesi, katalizörün asit kuvveti arttırmış, bu da lignin bozunmasını arttırmıştır. GC-MS analizinden, ana G tipi (yaklaşık %54) fenolik bileşikler, daha yüksek oranda aromatik hidrokarbon bileşikleriyle üretilmiştir. CHNS ve GPC analizi, katalitik sıvılaştırmanın hidro-deoksijenasyonu teşvik ettiğini ve bunun da daha düşük moleküler ağırlıklı, daha düşük oksijen içerikli biyo-yağ ürettiğini gösterdi (Frank ve ark., 2021).

Meşe ağacının hidrotermal sıvılaştırılması, metalik Ni katalizörleri kullanılarak farklı sıcaklıklarda (280-330 °C), reaksiyon sürelerinde (10-30 dakika) ve katalizör yüklerinde (%10-50 ağırlık) boru şeklindeki mikro reaktörlerde gerçekleştirildi. Ni partiküllerinin katalitik aktivitesini arttırmak için ilk kez, daha kolay bir geri kazanım için gerekli olan katalizörün mikrometrik boyutunu her halükarda koruyarak nano yapı bir yüzey üreten bir kaplama tekniği kullanıldı. Katalitik olmayan sıvılaştırma testleri için optimum koşullar, %32.88 biyo-ham ürün verimi ile 330 °C ve 10 dakika olarak belirlenmiştir. Metalik Ni katalizörlerinin (Ticari Ni tozu ve nanoyapılı yüzey modifiyeli Nipartikül) eklenmesi, yağ verimini arttırdı ve hidrojenasyon etkisiyle kömür oluşumunu engelledi. Nano modifiye Ni katalizörü, daha yüksek yüzey alanı sayesinde biyo-ham verim açısından (%36.63) daha iyi bir katalitik aktivite ile sonuçlandı. Ayrıca, biyo-yağ kalitesi, iki katalizörün kullanılmasıyla, C/H oranında bir azalma ve buna karşılık gelen yüksek ısıtma değerinde (HHV) bir artış bulunmuştur. Katalizörlerin manyetik geri kazanımı ve yeniden kullanılabilirlikleri de iyi sonuçlarla araştırıldı (De Caprariis ve ark. 2020).

Yapılan bir çalışmada lignoselülozik biyokütle, katalitik hidrotermal sıvılaştırma ile sıvı ürünlere dönüştürülmüştür. Bu çalışmada heterojen katalizör sistemleri olarak Zn, Fe ve Zn⁺ Fe kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı (220, 240, 260, 280, 300 °C), reaksiyon süresini 0, 5, 10, 15, 20, 30 dakika olarak belirlenmiştir. Elde edilen ürünler GC-MS, Elemental, FT-IR, ¹H NMR, SEM-EDX ve XRD analiz yöntemleri ile incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre, hafif biyo-yağ ve ağır biyo-yağ verimleri için Fe'nin en etkili katalizör olduğu ve gaz + sulu faz ürünleri için

en etkili katalizör sisteminin Zn + Fe olduğu tespit edilmiştir. Monoaromatik oluşumunda Fe katalizörü, poliaromatik ve alifatik bileşik oluşumunda Zn katalizörü, oksijen bileşikler oluşumunda Zn+ Fe katalizör sistemi etkilidir (Durak ve Genel, 2020).

Glycyrrhiza glabra L. hidrotermal sıvılaştırma yöntemi kullanılarak 250°C, 300°C ve 350°C'de katalizörlü (H_3BO_3 , ZnO) ve katalizörsüz sıvı ve katı ürünlere dönüştürülmüştür. Elde edilen ürünler GC-MS, FT-IR, SEM, elemental analiz ve ^1H NMR yöntemleri ile analiz edilmiştir. En yüksek dönüşüm oranı 350 °C'de H_3BO_3 katalizörü kullanılarak, %35.73 (ağırlık) olarak elde edilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre sıvı ürünlerin (hafif bio-yağ, ağır bio-yağ) enerji değerleri 21,87 ile 31,78 MJkg⁻¹ arasında, katı ürünlerin enerji değerleri ise 16,22 ile 18,28 MJkg⁻¹ arasında değişmektedir. Katalizörler, bileşik türleri üzerinde farklı etkiler göstermiştir; Monoaromatik bileşiklerin oluşumunda H_3BO_3 katalizörü etkinken, poliaromatik bileşiklerin oluşumunda ZnO katalizörü etkili olmuştur (Durak, 2020).

Çörek otu küspesi hidrotermal sıvılaştırma yöntemi kullanılarak 300°C, 325°C ve 350°C'de katalizörlü (Al_2O_3 , $Ca(OH)_2$, $SnCl_4.5H_2O$) ve katalizörsüz sıvı ve katı ürünlere hidrotermal sıvılaştırma yöntemi kullanılarak dönüştürülmüştür. Elde edilen ürünler GC-MS, FT-IR, SEM, elemental analizi ve ^1H NMR yöntemi ile analiz edilmiştir. En yüksek hafif biyo-yağ verimi 350 °C'de $SnCl_4.5H_2O$ katalizörü ile %3.18, en yüksek ağır biyo-yağ verimi ise 300 °C'de Al_2O_3 katalizörü ile %37.37 olarak tespit edilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre sıvı ürünlerin (Hafif, Ağır bio-oil) enerji değerleri 21.87 ile 31.78 Mjkg-1 arasında, katı ürünlerin enerji değerleri ise 16.22 ile 18.28 Mjkg-1 arasında değişmektedir. 300°C ve 350°C'de kazanılan sıvı ürünlerin GC-MS analizinde genellikle monoaromatik, alifatik, poliaromatik ve oksijenli bileşiklerden oluşan çok sayıda farklı bileşik elde edilmiştir (Durak ve Genel, 2020).

200-500 °C sıcaklıklar arasında, bir mikroalg olan *Nannochloropsis*, 60 dk bekleme süresinde sıvılaştırıldığı bir çalışmada, en yüksek biyoyağ verimi 350 °C sıcaklıkta ağırlıkça %43 elde edildiği raporlanmıştır. Elde edilen biyoyağın ısı değeri 39 MJ.kg-1 ile ham petrole yakın bir değer olmuştur (Brown ve ark., 2010).

300-380 °C de bir mikroalg olan *Dunaliella tertiolecta* sıvılaştırıldığı zaman 10-100 dakika bekleme sürelerinde en yüksek biyoyağ verimi 360 °C sıcaklıkta 30 dakika reaksiyon süresinde ağırlıkça %36.9 olarak bulunmuştur. Biyoyağın ısı değeri 26.62 MJ.kg-1 olarak bulunmuştur (Zou ve ark., 2010).

200-380 °C sıcaklıklarında ve 0-120 dakika reaksiyon sürelerinde *Spirulina plantesis* mikroalginin ağırlıkça %10-50 arasındaki katı derişimlerinde hidrotermal sıvılaştırması işlemi gerçekleştirilmiştir. 350 °C de 60 dakikada reaksiyon süresinde %20 katı derişimi kullanılarak

gerçekleştirilen sıvılaştırmadan en yüksek biyoyağ verimi elde edilmiştir. Ağırlıkça %39.9 ile 350-380 °C'de gerçekleştirilen deneydeki biyoyağın ısı değeri 34.7-39 MJ.kg⁻¹ değeri ile ham petrole benzer bulunmuştur (Jena ve ark., 2011).

Deniz yosunlarından olan *Sargassum Patens* C.Agardh, 320-380 °C arasında 15-90 dakika reaksiyon süresinde hidrotelmal sıvılaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. En yüksek biyoyağ verimi 340 °C'de ve 15 dakika reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Bu deneyde elde edilen biyoyağın ısı değeri 27.1 MJ.kg⁻¹ olarak bulunmuştur (Li ve ark., 2012).

Spirulina biyokütlesi hidrotermal sıvılaştırmayla bio-yağa dönüştürülmüştür. İlk olarak katalizörsüz, 250 ile 375°C arasında sıcaklıklarda ve 30 ile 120 dakika arasındaki reaksiyon sürelerinde biyo-yağ ve katı ürün verimlerine etkisi incelenmiştir. En yüksek biyo-yağ verimi 350 °C'de 30 dakika reaksiyon süresinde %36 olarak bulunmuştur. Daha sonra) metal halojenürlü (CsCl, CsCl-KCl, CsCl-NaCl, CsCl-ZnCl₂, and CsCl-SnCl₂) katalizörleri kullanılmıştır. En yüksek ısı değere (yaklaşık 33 Mj/kg) sahip biyo-yağlar CsCl ve CsCl-SnCl₂ kullanılan deneylerden elde edilmiştir (Akalın, 2019).

Talaş, pirinç çeltiği ve lignin maddelerinin 280 °C de 15 dakika süresince sıvılaştırılması çalışmasında talaştan elde edilen biyoyağ miktarı (ağ.%8.6) en yüksek bulunmuştur (Karagöz ve ark., 2005).

Selüloz, pirinç çöpü, ksila ve su sümbülünün hidrotermal sıvılaştırılmasında 300 °C'de 30 dakika reaksiyon süresince pirinç çöpünden elde edilen yağ verimi en yüksek bulunmuştur (Gao ve ark., 2011).

Alba ve ark. (2012), yaptıkları çalışmada mikroalge, 175-450 °C sıcaklıklarda reaksiyon süresi 5-60 dakikalık hidrotermal işlem uygulandığında en yüksek yağ verimi 5 dakikalık sürede ve 375 °C'de elde edilmiştir.

Biyokütlenin hidrotermal koşullarda sıvılaştırılması için homojen ve heterojen katalizörlerle gerçekleştirilmiş bazı çalışmalar bulunmaktadır. Hidrotermal işlemde, fenol gibi model bileşiklerin hidrdeoksijenasyonu için heterojen katalizörler kullanılmıştır (Yang ve ark., 2008).

Başka bir biyokütlenin hidrotemal sıvılaştırılmasında, homojen katalizörlerin daha etkin olduğu rapor edilmiştir (Maldas ve ark., 1997; Karagöz ve ark., 2005; Yin ve Tan, 2012). Odunsu bir biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılması işleminde K₂CO₃, KOH, Na₂CO₃ ve NaOH katalizörleri kullanılmıştır. En yüksek biyoyağ verimi 280 °C'de, 15 dakika reaksiyon süresinde K₂CO₃ katalizörü varlığında yapılan deneyden elde edilmiştir. Biyoyağ verimi sırasıyla K₂CO₃, KOH, Na₂CO₃, NaOH katalizörlerinin kullanımında azalmıştır (Karagöz ve ark., 2005).

Odunsu biyokütlenin $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH , K_2CO_3 , NaOH , Na_2CO_3 , RbOH , CsOH , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 gibi alkali hidroksit tuz katalizörleri ile 280°C 'de hidrotermal sıvılaştırmada, katalizörlerin yüksek aktivite göstererek sıvı ürün verimine ve sıvı ürün içeriğine katkı sağladığı rapor edilmiştir (Karagöz ve ark., 2005).

Lahana, haşlanmış pirinç, haşlanmış ve kurutulmuş sardalya, tereyağı ve kısa boyunlu deniz tarağı kabuğunun karıştırılmasıyla hazırlanan ağırlıkça yaklaşık %90 nem içeriğine sahip karışım; 250° , 300° veya 340°C 'de 10, 30 ve 120 dakika boyunca, sodyum karbonat katalizörü eşliğinde hidrotermal sıvılaştırma yöntemi ile sıvılaştırılmıştır.. Yağ verimi ve özellikleri, katalizör ilavesi ve reaksiyon sıcaklığına kuvvetle bağlıyken, reaksiyon süresi belirgin bir etki göstermedi. Belirlenen koşullar altında elde edilen en yüksek yağ verimi 340°C , 30 dakika reaksiyon süresi ve sodyum karbonat katalizörü eşliğinde %27.olarak elde edilmiştir (Minowa ve ark., 1995).

Pteris vittata L. biyokütlesi, hidrotermal sıvılaştırma (HTL) yoluyla biyo-yagliara dönüştürüldü. %16.88 ile en yüksek biyo-yag verimi 350°C 'de %61.79 hidrotermal dönüşüm ile elde edildi. Biyo-yagda alkoller, esterler, fenoller, ketonlar ve asidik bileşikler hâkimdir. Biyo-yagın ısı değerleri, $19.93\text{--}35.45\text{ MJkg}^{-1}$ aralığında olup, yüksek enerji yoğunluğu ve ideal bir sıvı yakıt olarak kullanım potansiyeli olduğu bulunmuştur (Chen, 2018).

Utku ve ark. (2018), *prosopis farcta* biyokütlesinin hidrotermal sıvılaşmasına sıcaklık ve katalizörün etkisi araştırılmıştır. Deneyler sonunda *prosopis farcta* bitkisi katalizör (H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaOH) ve katalizörsüz olarak hidrotermal sıvılaştırma ile 250 , 300 ve 350°C sıcaklıklarda katı kalıntı (bio-char) ve sıvı ürünlere (ağır biyo-yag, hafif biyo-yag) dönüştürülmüştür. Deneyler sonunda elde edilen sıvı ve katı ürünler GC-MS, FT-IR, ^1H NMR, SEM ve elementel analiz yöntemleri ile analiz edilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi, %35.69 ile sodyum tetraborat katalizörü ile 350°C 'de elde edilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre, sıvı ürünlerin ısı değerleri 300°C için 19.75 ile 29.54 MJkg^{-1} ve 350°C için 18.06 ile 30.02 MJkg^{-1} arasında değişmektedir. Elde edilen tüm sıvı ürünlerin ısı değerleri hammaddeden yüksek bulunmuştur (Utku ve ark., 2018).

Buğday sapının farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde hidrotermal sıvılaştırma (HTL) sırasında Na_2CO_3 , Fe ve $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{+Fe}$ katalizörlerinin etkisi araştırılmıştır. En yüksek ağır biyo-yag verimi ağırlıkça %24.25 ve maksimum sıvılaştırma dönüşüm oranı ağırlıkça %89.45 olarak 270°C 'de $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{+Fe}$ katalizörü varlığında belirlenmiştir. GC-MS, UPLC-MS ve FT-IR analizi, ağır biyo-yagdaki başlıca organik bileşiklerin aromatik bileşikler, alkoller, ketonlar, alkanlar ve aldehitler olduğunu ve bunların arasında aromatik bileşiklerin en yaygın olanları olduğunu göstermiştir (Chen ve ark., 2019).

Ladin ağacının hidrotermal sıvılaştırılması (HTL), potasyum florür katkılı alümina katalizörü ($\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$) eşliğinde ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiştir. HTL çalışmaları, 250, 300 ve 350 °C'de, 15, 30 ve 60 dakikalık reaksiyon süreleri ile gerçekleştirilmiştir. Katalizörün kullanımı biyo-yag verimini iki katın üzerinde arttırdığı ve kömür verimini azalttığı belirlenmiştir. Deneyler sonunda elde edilen sıvı ve katı ürünler GC-MS, FT-IR, ^1H NMR, SEM ve elementel analiz yöntemleri ile analiz edilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre en yüksek ısı değeri yaklaşık 29 MJ/kg olduğu tahmin edilmiştir (Alper ve ark., 2019).





3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak Şekil 3.1.'deki *Crambe orientalis* bitkisi kullanılmıştır. Gelinteli, deniz lahanası olarak bilinmektedir. Fosfolipidler, vitamin C ve yağ asitlerince zengin olduğu bildirilen bitkinin, meyve ve tohumlarının miristik, palmitik, stearik, oleik, araşık, araşidonik, erusik, linoleik, linolenik, palmitoleik, linyokerjik, eikosenoik ve eikosadienoik asit içerdiği kayıtlıdır. *Crambe orientalis*, 40-120 cm boylarında, çok dallı, gevşek çiçek salkımına sahip 500-2800 metre rakımda tarıma açılmamış yerlerde, nadas alanları ve kuru yamaçlar gibi geniş bir alanda doğal olarak yetişebilen çok yıllık bir bitkidir. Ülkemizde *Crambe orientalis* İç Anadolu, Doğu Anadolu ve Güney–Doğu Anadolu’da yetişmektedir. *Crambe* cinsine ait türlerin tohumları %22-37 oranında sabit yağ içermektedir. Sabit yağında ise %50’nin üzerinde erüsik asid içermektedir. Sabit yağından plastik, yapıştırıcı, kayganlaştırıcı ve motor yağı sanayiinde kullanılmaktadır (Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü, 2014). *Crambe orientalis* bitkisi Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi yerleşkesinde (Coğrafi koordinatlar, Enlem: 38 34' 34" K Boylam: 43 17' 78" D) toplanmıştır.



Şekil 3.1. *Crambe orientalis* bitkisi (Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü, 2014).

3.1. Biyokütleye Uygulanan İşlemler

Çalışmalarda biyokütle kaynağı olarak kullanılan *crambe orientalis* bitkisi denemelerde kullanılmadan önce çeşitli ön işlemlerden geçirilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Öncelikle toplanan bitki sapları yapraklarından ayrılmış ve küçük parçalara bölünerek gölgede yaklaşık 45 gün süreyle kurutulmuştur. Daha sonra kurutulan bu numuneler çelik bıçaklı bitki öğütücü değirmende öğütülerek 40 ve 60 mesh'lik elekten geçirilerek eleme işlemi yapılmıştır. Ardından 60 mesh elek üzerinde kalan numuneler plastik kaplarda hava almayacak şekilde saklanmıştır. Denemelere başlamadan önce hammadde farklı analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

3.2. Biyokütleye Uygulanan Analiz Yöntemleri

Bu bölümde biyokütleye uygulanan analiz yöntemleri özetlenmiştir. Elde edilen sonuçlar bulgular bölümü, Çizelge 4.1'de verilmiştir.

3.2.1. Lignin tayini

Lignin tayini için TAPPI T13 m-54 standartları kullanılarak analiz yapılmıştır. *Crambe Orientalis* unundan 1 g alınıp işleme başlandı. 12-15 °C aralığındaki 15 ml %72'lik H₂SO₄ ilavesinin ardından 18-20 °C aralığına gelene kadar karıştırılarak 2 saat süre ile beklendi. İki saat geçtikten sonra beherin içinde bulunan materyal yıkanarak erlen mayer içine kondu. Erlen içindeki sıvı miktarı 560 ml oluncaya kadar destile su ile seyreltilen materyal asit konsantrasyonu %3'e düşene kadar bekletildi. Oluşan karışım dört saat boyunca kaynatıldı. Porozitesi 4 olan krozedden süzülen karışım, sıcaklığı 105 °C kurutulup çözünmeyen madde çöktüldü. 500 ml sıcak su ile yıkanan serbest atık artıkları 3 nolu kroze ile 105 °C de kurutulup, soğutulduktan sonra sabit tartıma getirilmiştir.

3.2.2. Selüloz tayini

Selüloz tayini için TAPPI 05-2C3 71 standartları kullanıldı. *Crambe Orientalis* unundan 2 g alınıp işleme başlandı. Bir beher içine konulan 40 mL etanol ve 10 mL nitrik asit ile *Crambe Orientalis* ununu bir balon içine alınıp geri soğutucu yardımıyla yavaş yavaş kaynamaya bırakıldı. Bir saatlik süre sonunda balondaki sıvı süzülüp, kroze üzerinde kalan numune 40 mL etanol ve 10 mL nitrik asitten oluşan karışımla tekrar yıkanıp balona alındı. Aynı işlem üç kere

tekrarlanıp bir saat kaynatmaya devam edildi. Tüm bu işlemlerin sonunda süzme işlemi yapıp kroze üzerinde kalan numune yıkanıp 105 °C’de kurutulup numunenin soğuması beklenildi ve sabit tartıma getirilmiştir.

3.2.3. Hemiselüloz tayini

Ekstraksiyon analizi sonucunda kalan kalıntıdan 6 g numune balona konulmuş ve üstüne 150 mL NaOH çözeltisi (20 g/L) ilave edilmiştir. Karışım geri soğutucu altında 3,5 saat kaynatılmış; atık, süzgeç kağıdında süzildükten sonra Na⁺ iyonu kalmayana kadar saf su ile yıkanarak sabit tartıma getirilip miktarı belirlenmiştir (G2). Hemiselüloz miktarları Eş. 3.1 ile hesaplanmıştır.

$$\%W2 = [(G1 - G2) / G0] \times 100 \quad (3.1)$$

Burada, W2 Hemiselüloz yüzdesi, G0 Başlangıçta alınan örnek (g), G1 Ekstraksiyon işleminden sonra kalan kalıntı (g), G2 Sabit tartımdan sonra kalan kalıntıdır (g).

Hemiselüloz miktarı aşağıda verilen Eş. 3.2’ye göre bulunur.

$$\%Hemiselüloz = \%Holoselüloz - \% \alpha\text{-Selüloz} \quad (3.2)$$

3.2.4. Kül tayini

Kül tayini için TAPPI T211 om-85 standartları kullanıldı. Yüksek sıcaklığa dayanıklı üç kroze 575 ± 25 °C’de sabit tartıma getirilip üzerlerine Crambe Orientalis unundan 2’şer g alınıp krozelere kondu. Kül fırınına yerleştirilen krezeler 575 ± 25 °C’da iki saat bekletilmiştir. Sabit tartıma getirilmiştir.

3.2.5. Ekstraktif madde tayini

Crambe Orientalis unundan 10 g alındı ve ekstraksiyon krozesi (kartuj) içine yerleştirildi. Daha sonra bu kroze soxhlet ekstraksiyon cihazına yerleştirildi ve petrol eteri ile kroze içindeki Crambe Orientalis unu 6 saat süre ile ekstraksiyona tabi tutuldu. Ekstraksiyon sıcaklığı 10 dakikada bir sifon yapacak şekilde ayarlandı. Ekstraksiyondan sonra krezeden çıkarılan Crambe Orientalis unu açık havada kurumaya bırakıldı. Açık havada kurutulan örnek

103±2 °C'ye ayarlanmış etüvde çözücü uzaklaşınca kadar kurutuldu. Ekstraktif madde miktarı yüzdesi başlangıçta alınan örnek ağırlığından örneğin ekstraksiyon sonrası ağırlığından çıkarılarak hesaplanmıştır.

3.2.6. Nem tayini

Nem miktarlarının belirlenmesinde şu yöntem izlenmiştir. Sabit oda sıcaklığında kuru olan hassas terazide dikkatlice tartılan 1 gr ağırlığında *Crambe Orientalis* unu daha önceden rutubeti bilinen petri kaplarına konup 2 saat süre boyunca kurutulup desikatörde soğutulmuş ve sabit tartıma getirilmiştir.

3.3. Denemelerde Kullanılan Katalizörlerin Sentezi

Yapılan çalışmalarda hidrotermal ve piroliz gibi iki farklı termokimyasal dönüşüm yöntemi uygulanmıştır. Bu dönüşüm yöntemlerinde etkin ve verimli dönüşüm sağlamak için ortama katalizör eklenmiştir. Hidrotermal ve piroliz dönüşüm yöntemleri farklı reaksiyon ortamları sağladıkları için farklı katalizör kullanımı gerektirmektedirler. Bu amaçla hidrotermal ve piroliz prosesleri için farklı katalizörler ve sentez yöntemleri kullanılmıştır.

3.3.1. Hidrotermal dönüşüm yönteminde kullanılan katalizörlerin sentezi

NaF/Al₂O₃ katalizörü

Hidrotermal sıvılaştırma prosesi için kullanılan katalizör ve sentez yöntemi literatür çalışmaları dikkate alınarak yapılmıştır. Yapılan çalışmada destek yüzeyine metal tuz yüklemesi yapılmıştır. Katalizör destek materyali olarak asidik alüminyum oksit (Al₂O₃) kullanılmıştır. Daha önce yapılan farklı bir çalışmada asidik alümina üzerine KF yüklemesi yapılmıştır (Alper ve ark., 2019). Bu çalışma prosedürleri dikkate alınarak ilk kez NaF/Al₂O₃ katalizörü sentezlenmeye çalışılmış olup kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1.'de verilmiştir. NaF/Al₂O₃ katalizörü ıslak emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır; 0.1431 mol (6 g) Sodyum florür deiyonize su (200 mL) içinde çözüldü. Ardından, sürekli mekanik karıştırma altında çözeltiye 0.125 mol (~12.75 g) Al₂O₃ deiyonize su (25 mL) ile beraber ilave edildi. 24 saat oda sıcaklığında Şekil 3.2'de görülen mekanik karıştırıcıda karıştırmaya devam edilmiştir. Benzer şekilde kütlece %10 ve %50'lik NaF/Al₂O₃ katalizörleri sentezlenmiştir.

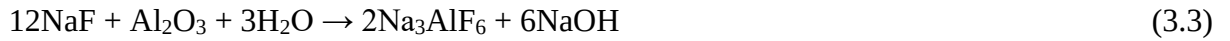
Çizelge 3.1. Metal destekli NaF/Al₂O₃ katalizörleri sentezinde kullanılan kimyasal maddeler

Sentez Bileşeni	Kaynak
Yüzey Aktif Madde	NaF/Al ₂ O ₃ (toz, %99 saflıkta, Merck)
Çözücü	Deiyonize su
Metal Desteği Kaynağı	Al ₂ O ₃ (%95 saflıkta, Merck)



Şekil 3.2. Mekanik karıştırıcı.

Katalizör, süzülerek sudan ayrıldı ve daha sonra 2 saat boyunca 100°C'de kurutuldu. Ardından, 200 °C'de 2 saat daha kurutmaya devam edildi. Son olarak katalizör 600 °C'de 3 saat kalsine edildi. Sentezlenen bu katalizör hesaplamalara göre ağırlıkça %30 NaF/Al₂O₃ içeren katalizördür. Yapılan hesaplamalar sonucunda destek materyaline (Al₂O₃) yüklenen Tuz (NaF/Al₂O₃) oranı dikkate alınarak üç farklı katalizör sentezlenmiştir. Bunlar ağırlıkça %10, %30 ve %50 lik NaF/Al₂O₃ içeren katalizörlerdir. Sentezlenen NaF/Al₂O₃ katalizörleri, oda sıcaklığında plastik bir şişede saklandı ve hidrotermal deneyleri için kullanıldı. Elde edilen katalizör karakterizasyonunda SEM-EDX ve XRD analiz yöntemleri kullanılmıştır. Alper ve ark. (2019), çalışmaları dikkate alındığında katalizör sentezi sırasında NaF ve Al₂O₃ arasında Eş. 3.3'deki gibi bir reaksiyonun gerçekleşeceği düşünülmektedir.



3.3.2. Piroliz dönüşüm yönteminde kullanılan katalizörlerin sentezi

Piroliz çalışmalarında ürün verimini kalitesini arttırmak için MCM-41, MCM-41/Al, MCM-41/Fe katalizörleri ve sentez yöntemleri literatür çalışmalarındaki optimum şartlar dikkate alınarak belirlenmiştir (Ümran, 2017). MCM-41 sentezinde yüzey aktif madde olarak setiltrimetilamonyumbromür (CTMABr) kullanılmıştır. Sodyum silikat çözeltisi kullanılarak hidrotermal metotla yaklaşık 100 g sentez çözeltisi elde edilecek şekilde MCM-41 katalizörünün sentezi için 13,2 g yüzey aktif madde (CTMABr), 70 mL deiyonize su ile Şekil 3.3.'deki mekanik karıştırıcı yardımıyla iki saat karıştırılmış ve yüzey aktif madde çözeltisi hazırlanmıştır. Elde edilen çözeltiye 11,3 mL sodyum silikat yavaş yavaş eklenerek yaklaşık iki saat daha karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonucunda jel halinde bir karışım elde edilmiştir.

Saf MCM-41 katalizörü sentezinde silika kaynağı, yüzey aktif madde ve çözücü temel olarak kullanılan maddelerdir. MCM-41 numunesinin katalitik aktivitesini arttırmak amacıyla yapıya metal kaynağı eklenebilmektedir. Metal desteksiz/destekli MCM-41 katalizörlerinin sentez çalışmalarında kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Metal desteksiz/destekli MCM-41 katalizörleri sentezinde kullanılan kimyasal maddeler

Sentez Bileşeni	Kaynak
Silika Kaynağı	Sodyum silikat çözeltisi (kütlece %27 SiO ₂ , %8 Na ₂ O, %65 H ₂ O, d= 1,391g/mL, Merck)
Yüzey Aktif Madde	Setil trimetil amonyum bromür (CTMABr) (toz, %99 saflıkta, Merck)
Çözücü	Deiyonize su
Metal Desteği Kaynağı	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (%95 saflıkta, Merck) Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (%99 saflıkta, Merck)



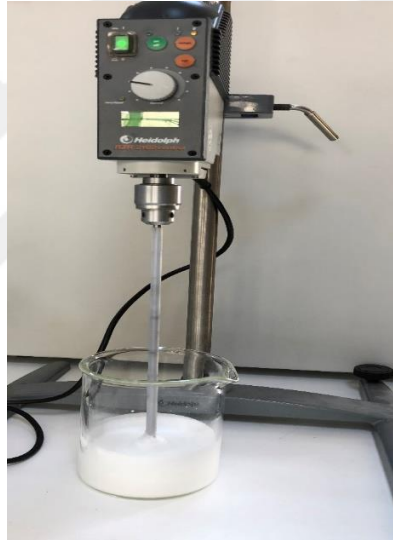
Şekil 3.3. MCM-41 katalizör sentez sistemi.

MCM-41 kristallerinin oluşması için, jel, Şekil 3.4’de görülen içerisinde teflon kap bulunan dışı paslanmaz çelikten yapılmış hidrotermal reaktör içerisine konularak 120°C sıcaklıktaki etüvde dört gün bekletilmiştir. Dört gün sonra etüvden çıkarılan karışım vakumlu filtrasyon sistemi ile süzülerek jel ve katı ürün birbirinden ayrılmıştır. Elde edilen katı, vakumlu filtrasyon sistemi yardımıyla, üzerinden deiyonize su geçirilerek yıkanmıştır. Katı ürün saat camına alınarak bir gün boyunca oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulan katı, kül fırınında altı saat süreyle 550 °C sıcaklıkta kalsine edilmiştir (Gedikli, 2017).



Şekil 3.4. Teflon kap ve hidrotermal reaktör.

MCM-41/Al sentezi için; MCM-41 katalizörünün eldesi esnasında sodyum silikat eklenip iki saat karıştırıldıktan sonra 5,3 g alüminyum nitrat yeteri kadar deiyonize su ile çözülerek karışıma eklenerek Şekil 3.5’de görülen mekanik karıştırıcı ile iki saat daha karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonucunda jel halinde bir karışım elde edilmiştir. Ardından elde edilen jel, Şekil 3.4’de görülen içerisinde teflon kap bulunan dışı paslanmaz çelikten yapılmış hidrotermal reaktör içerisine konularak 120 °C sıcaklıktaki etüvde dört gün bekletilmiştir. Dört gün sonra etüvden çıkarılan karışım vakumlu filtrasyon sistemi ile süzülerek jel ve katı ürün birbirinden ayrılmıştır. Elde edilen katı, vakumlu filtrasyon sistemi yardımıyla, üzerinden deiyonize su geçirilerek yıkanmıştır. Katı ürün saat camına alınarak bir gün boyunca oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulan katı, kül fırınında altı saat süreyle 550 °C sıcaklıkta kalsine edilmiştir (Gedikli, 2017).



Şekil 3.5. MCM-41/Al katalizör sentez sistemi.

MCM-41/Fe sentezi için, MCM-41 katalizörünün eldesi esnasında sodyum silikat eklenip iki saat karıştırıldıktan sonra 5,706 g alüminyum nitrat yeteri kadar deiyonize su ile çözülerek karışıma eklenerek Şekil 3.6’da görülen mekanik karıştırıcı ile iki saat daha karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonucunda jel halinde bir karışım elde edilmiştir. Ardından elde edilen jel, Şekil 3.4’de görülen içerisinde teflon kap bulunan dışı paslanmaz çelikten yapılmış hidrotermal reaktör içerisine konularak 120°C sıcaklıktaki etüvde dört gün bekletilmiştir. Dört gün sonra etüvden çıkarılan karışım vakumlu filtrasyon sistemi ile süzülerek jel ve katı ürün birbirinden ayrılmıştır. Elde edilen katı, vakumlu filtrasyon sistemi yardımıyla, üzerinden deiyonize su geçirilerek yıkanmıştır. Katı ürün saat camına alınarak bir

gün boyunca oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulan katı, kül fırınında altı saat süreyle 550 °C sıcaklıkta kalsine edilmiştir (Gedikli, 2017).



Şekil 3.6. MCM-41/Fe katalizör sentez sistemi.

3.4. Sıvılaştırma ve Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu

Sıvılaştırma ve piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ve sıvı ürünler, içerik ve yapılarının belirlenmesi ve bunun yanı sıra günümüzde kullanılan diğer sıvı yakıtlar ile karşılaştırılması için çeşitli kromatografik ve spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiştir.

3.4.1. Elementel analiz

Sıvılaştırma ve piroliz deneyleri sonucunda elde edilen katı ve sıvı ürünlerin içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analizler İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan CHNS-932 (LECO) elementel analiz cihazları ile yapılmıştır.

3.4.2. Fourier transform infrared rezonans (FT-IR) spektrumları

Elde edilen katı ve sıvı ürünlerin yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla uygulanan FT-IR analizleri; İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma

Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer cihazı ile yapılmıştır.

3.4.3. Gaz kromatografisi–kütle spektroskopisi (GC-MS) spektrumları

Sıvılaştırma ve piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin GC/MS analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Laboratuvarında bulunan Agilent GC-MS 7890A/5975C cihazında yapılmıştır. Analizler 60 m uzunluğunda, 0.25 mm iç çapında ve 0.25 µm film kalınlığındaki HP-INNOWAX kolonunda gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. Fırın sıcaklık programı başlangıçta 40 °C sıcaklıkta 2 dakika bekleme süresinden sonra 40 °C/dak ısıtma hızıyla 280 °C'ye ayarlanmıştır ve bu sıcaklıkta 10 dakika beklenmiştir. Bileşikler, ADAMS.1, NIST05a.L ve Wiley7n.1 olmak üzere üç farklı kütle spektral veri kütüphanesi kullanılarak karakterize edilmiştir.

3.4.4. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) görüntüleri ve EDX analizleri

Hammaddenin, katı ürünlerin ve aktif karbonların yüzey özelliklerinin (morfolojilerinin) belirlenmesi amacıyla alınan SEM (taramalı elektron mikroskop) görüntüleri Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan ZEISS Sigma 300 model SEM cihazı ile alınmıştır. SEM görüntüleri alınmadan önce örnekler iletkenliğin sağlanması için kaplama cihazında altın ile kaplanmıştır. Ayrıca, tüm örneklerin EDX analizleri yapılarak içerdikleri elementler belirlenmiştir.

3.4.5. X- ışınları difraktometreleri (XRD)

Üretilen malzemelerin yapısının belirlenmesi için x- ışınları kullanılabilir. Belirli bir dalgaboyunda elektromanyetik ışın malzeme yüzeyine çarptırılarak yansıtılır ve yansıyan ışın Bragg Yasası' na göre yorumlanarak oluşan yapı hakkında bilgi verilir. Yapının amorf ya da kristal olup olmadığının yanı sıra, oluşan kristallerin kristal parametreleri ve birim hücre tipleri gibi değerleri de hesaplanabilmektedir. Deney sisteminde toz kırınım metoduna göre analiz yapılmaktadır. İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Laboratuvarında bulunan XRD cihazları, Rigaku RadB- Dmax II ve Rigaku RINT- 2000 X- ışınları difraktometresidir. Ayrıca bu sistemlere entegre Jade 6+ kristal çözümleme programı ve kütüphanesi mevcuttur.

3.4.6. Üst ısı değerlerinin belirlenmesi

Hammadde ile Hidrotermal sıvılaştırma ve piroliz sıvı ürünlerinin üst ısı değerleri, elementel analiz cihazı ile belirlenen elementel bileşiminden yararlanılarak Dulong ve formülü kullanılarak teorik olarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır. Dulong formülü Eş. 3.4'de verilmiştir (Varol ve ark., 2007).

$$\text{Isıl değer (Mj/kg)} = 33.83(C) + 144.3(H-O/8) \quad (3.4)$$

3.5. Biyokütlenin Hidrotermal ve Piroliz Yöntemiyle Dönüşümü

3.5.1. Biyokütlenin hidrotermal dönüşümü

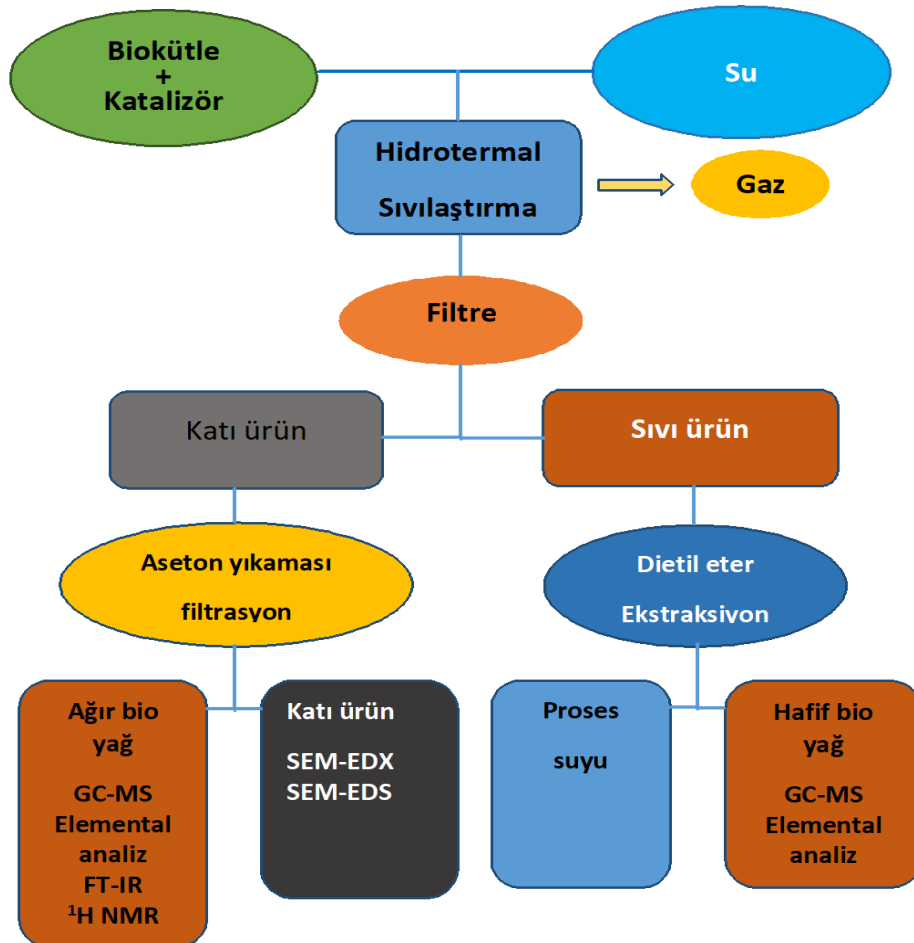
Hidrotermal sıvılaştırma deneyleri, 316 paslanmaz- 4140 alaşım reaktör sisteminde (100 ml hacimli) gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.7'deki reaktör maksimum 360 °C sıcaklıkta ve maksimum 25 MPa basınçta çalışacak şekilde tasarlanmıştır. Sıcaklık, durağan bir termo çift kullanılarak takip edilmiş ve orantılı bir integral türev modülü (PID) ile kontrol edilmiştir.



Şekil 3.7. Hidrotermal sıvılaştırma reaktörü.

Deneylerde, 5 g Crambe Orientalis unu ve 60 ml damıtılmış su reaktöre konulmuştur. Daha sonra reaktör içerisindeki hava azot gazı ile süpürülmüştür. Deneyler dört farklı sıcaklıkta (275, 300, 325 ve 350 ° C) katalizörlü (kütlece %10'luk NaF/Al₂O₃, %30'luk NaF/Al₂O₃,

%50'luk NaF/Al₂O₃) ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal sıvılaştırma sırasında, reaksiyon kabının sıcaklığı bir termokap kullanılarak ölçülmüş ve 275 ± 2 , 300 ± 2 , 325 ± 2 °C ve 350 ± 2 °C de kontrol edilmiştir. İstenen sıcaklığa ulaşip belirlenen bekleme süresi dolduktan sonra ısıtma durdurulmuş, sistem oda sıcaklığına soğutulmuştur. Soğutulduktan sonra reaktör açılmış, yoğunlaşmayan gazlar ortamdan uzaklaştırılmış ve sonra reaktörün içi (dönüştürülmemiş ham madde ve sıvılar) ayırma için 400 mL'lik bir behere dökülmüştür. Ardından por4 kroze ile katı ve sıvı numuneler birbirinden ayrılmıştır. Sıvı numuneler ayırma hunisi ile dietil eter kullanılarak ekstrakte edilip, sıvı ürün elde edilmiştir. Elde edilen bu sıvı ürün hafif yağ olarak adlandırılmış, ardından katı numuneler asetonla ekstrakte edilip buradan elde edilen sıvı ürün ise ağır yağ olarak isimlendirilmiştir. Yapılan deneysel çalışma aşamaları ve elde edilen ürünlere uygulanan analiz yöntemleri Şekil 3.8'de görülmektedir.



Şekil 3.8. Biyokütlenin hidrotermal dönüşümü tablosu.

3.5.2. Hidrotermal sıvılaştırma işleminde kullanılan deneysel parametreler

Hidrotermal sıvılaştırma işleminde ürün verimi ve kalitesi üzerine sıcaklık, reaksiyon süresi ve katalizör miktarı parametrelerinin etkisini incelemek amacıyla farklı parametreler kullanılmıştır.

Sıcaklığın dönüşüm üzerine etkisi

Sıcaklığın dönüşüm üzerine etkisini incelemek amacıyla 275, 300, 325, 350 °C sıcaklıklarda çalışılmıştır. Bu denemelerde sabit parametre olarak zaman 30 dk, katalizör miktarı ağırlıkça %25 olarak belirlenmiştir. Bu denemeler katalizörsüz ve %10 NaF/Al₂O₃, %30 NaF/Al₂O₃, %50 NaF/Al₂O₃ katalizörleri ile gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon süresinin dönüşüm üzerine etkisi

Reaksiyon süresinin dönüşüm üzerine etkisini belirlemek amacıyla 0, 15, 30 ve 60 dakika sürelerinde çalışılmıştır. Bu denemelerde sabit parametre olarak sıcaklık 325 °C, katalizör miktarı ağırlıkça %25 olarak belirlenmiştir. Bu denemeler katalizörsüz ve %10 NaF/Al₂O₃, %30 NaF/Al₂O₃, %50 NaF/Al₂O₃ katalizörleri ile gerçekleştirilmiştir.

Katalizör miktarının dönüşüm üzerine etkisi

Yapılan denemelerde 3 farklı katalizör sentezlenmiştir. Bunlar yapılan hesaplamalara göre %10 NaF/Al₂O₃, %30 NaF/Al₂O₃ ve %50 NaF/Al₂O₃ içeren katalizörlerdir. Diğer denemelerde daha önceki yapılan çalışmalar dikkate alınarak katalizör miktarı ağırlıkça %25 olarak sabit tutulmuştur. Yapılan denemelerde ağırlıkça farklı katalizör miktarlarının dönüşüm üzerine etkisi incelenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla yapılan denemelerde sentezlenen 3 farklı katalizörün ağırlıkça %10, %25 ve %50 miktarları eklenerek hidrotermal dönüşüm üzerine etkisi incelenmiştir. Bu denemelerde sıcaklık için 325 °C, zaman için ise 30 dakika sabit değerleri belirlenmiştir.

3.6. Biyokütlenin Piroliz Yöntemiyle Dönüşümü

Piroliz deneylerini gerçekleştirmek için sabit yataklı bir reaktör kullanılmıştır. Sabit yataklı tüp reaktör sistemi şematik olarak Şekil 3.9'da gösterilmektedir. Pirolizden önce, reaktördeki hava, reaktöre 10 dakika boyunca 100 ml/dk'lık bir akış hızında nitrojen gazı ile süpürülmüştür. Tipik bir çalışmada, reaktörün içine 20 g Crambe Orientalis unu yerleştirilmiş ve daha sonra reaktör, inert gaz bağlantısı girişi ve sıvı ürün toplama şişelerine bağlanan çıkış borusu ile sıkıca kapatılmıştır. Reaktörü ısıtmak için harici bir elektrikli fırın kullanılmış ve ısıtma sırasında sıcaklık, bir sıcaklık kontrolörü tarafından kontrol altında tutulmuştur. Reaktör, 30 dakika boyunca nihai sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Donmuş bir tuz-etanol-su karışımı içinde olduğu havuzu kullanılarak, biyo-yag toplama şişeleri soğutulup -10°C 'de tutulmuş ve sıcaklık, daha fazla gaz çıkmayınca kadar sabit kalmıştır. Reaktör içinde inert bir atmosfer sağlamak için, tüm piroliz işlemi boyunca nitrojen gazı sirküle edilmiştir. Diklorometan ile yıkanarak, sulu (pirolinik-asit) ve yağ (pirolitik-yag) fazı içeren toplama şişelerinde yoğunlaştırılan sıvı ürünler geri kazanılmıştır. Bunları dekantasyon yoluyla birbirinden ayırmak için bir ayırma hunisi kullanılmıştır. Başlangıçta, yağ fazını (pirolitik yağ) kurutmak için susuz sodyum sülfat kullanılmış. Daha sonra, rotary evaporatör kullanılarak çözücü, sıvı ürünü geri kazanmak için 313 K ve 11 kPa basınçta buharlaştırıldı.

3.6.1. Piroliz denemeleri

Piroliz işleminde ürün verimi ve kalitesi üzerine sıcaklık, reaksiyon süresi ve katalizör miktarı parametrelerinin etkisini incelemek amacıyla farklı parametreler kullanılmıştır.

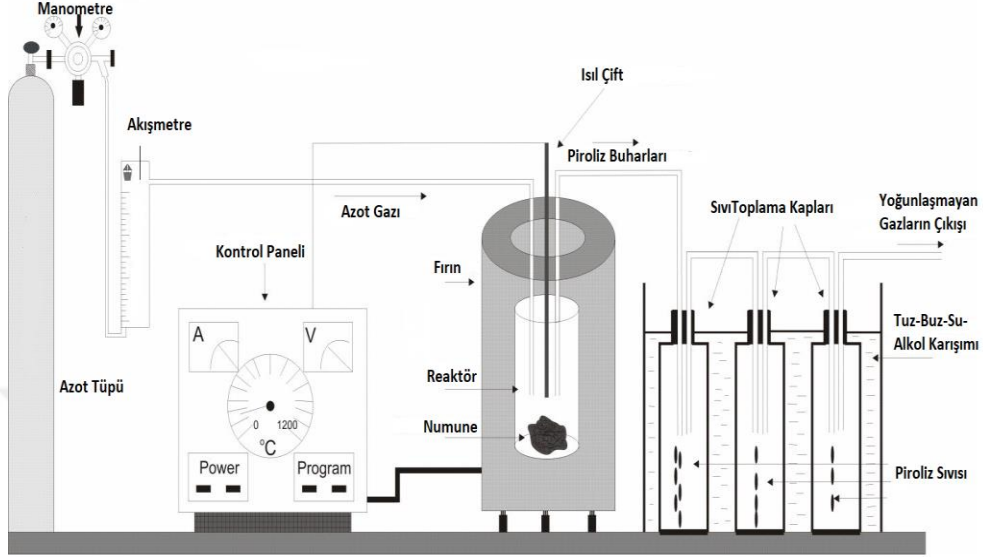
Sıcaklığın dönüşüm üzerine etkisi

Sıcaklığın dönüşüm üzerine etkisini incelemek amacıyla 300, 400, 500 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarda çalışılmıştır. Bu denemelerde katalizör miktarı ağırlıkça %10 olarak belirlenmiştir. Bu denemeler katalizörsüz ve MCM-41, MCM-41/Al, MCM-41/Fe katalizörleri ile gerçekleştirilmiştir.

Katalizör miktarının dönüşüm üzerine etkisi

Yapılan denemelerde 3 farklı katalizör sentezlenmiştir. Bunlar MCM-41, MCM-41/Al, MCM-41/Fe katalizörlerdir. Diğer denemelerde daha önceki yapılan çalışmalar dikkate alınarak katalizör miktarı ağırlıkça %10 olarak sabit tutulmuştur. Yapılan denemelerde ağırlıkça farklı katalizör miktarlarının dönüşüm üzerine etkisi incelenmeye çalışılmıştır. Bu

amaçla yapılan denemelerde sentezlenen 3 farklı katalizörün ağırlıkça %5, %10 ve %20 miktarları eklenerek piroliz dönüşüm üzerine etkisi incelenmiştir. Bu denemelerde sıcaklık için 400 °C değeri belirlenmiştir.



Şekil 3.9. Piroliz deney düzeneği.



4. BULGULAR

Bu bölümde öncelikle, *Crambe orientalis* biyokütlesinin özelliklerinden bahsedilmiş ardından, hidrotermal sıvılaştırma ve piroliz deneylerine ilişkin bulgular verilmiştir.

4.1. Biyokütlenin Özellikleri

Crambe orientalis biyokütlesine Bölüm 3’de belirtilen analiz yöntemleri uygulanmış ve analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Biyokütleye uygulanan analizler ve sonuçları

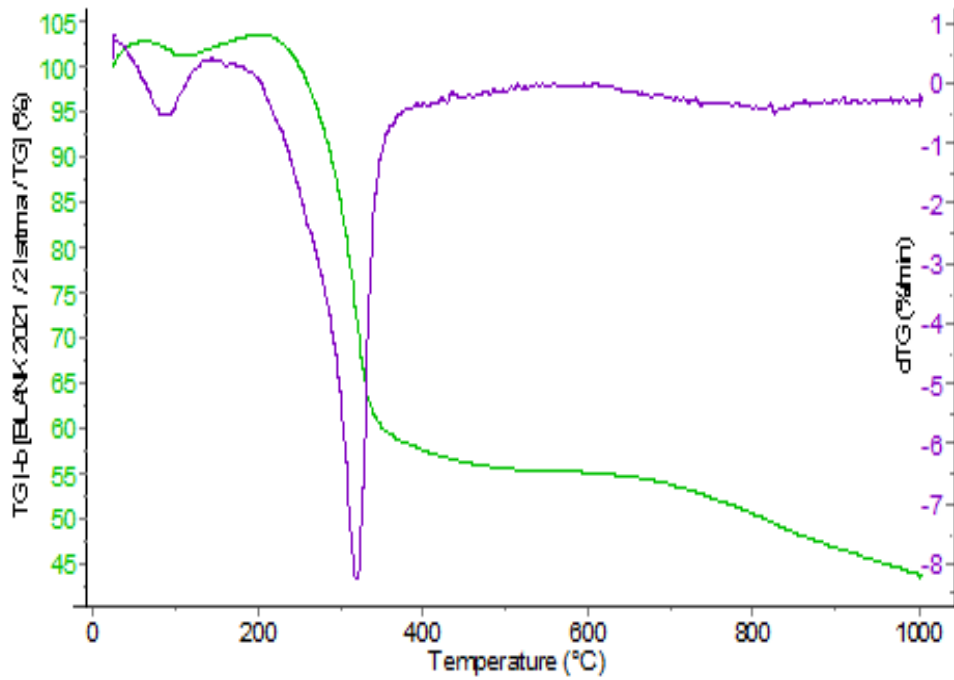
Bileşenler	ORANLAR
Nem (%)	4.81
Analizler^a (%)	
Kül	7.29
Lignin	19.39
Selüloz	39.28
Hemiselüloz	28.88
Ekstraktifler 40-60 °C petrol eteri)	0.35
Elementel analizler^b (%)	
Karbon	42.71
Hidrojen	5.69
Azot	3.02
Oksijen ^c	48.58
H/C molar oran	1.55
O/C molar oran	0.87
Ampirik formül	CH _{1.58} N _{0.06} O _{0.85}
Dulong’formülü	
Isıl değeri (Mj/kg)	13.89

Çizelge 4.1’de lignin, selüloz, hemiselüloz, kül miktarı, nem oranı ve ekstraktif madde oranları yaklaşık olarak sırasıyla %19.39, %38.95, %28.88, %7.29 ve %0.35 olarak bulunmuştur.

Yapılan çalışmada *Crambe orientalis* bitkisi katalizörlü ve katalizörsüz ortamda hidrotermal ve piroliz yöntemiyle sıvılaştırılmaya çalışılmıştır. Hidrotermal ve piroliz prosesleri farklı çalışma prensipleri gerektirdiği için bu proseslerde farklı katalizörler ve farklı parametreler kullanılmıştır. Yapılan çalışmada sıvı, katı ve gaz ürün üzerine sıcaklık, zaman, katalizör miktarı ve reaksiyon süresi parametrelerinin etkileri incelenmiştir.

4.2. Hammaddenin (*Crambe Orientalis*) üst ısı davranışının belirlenmesi

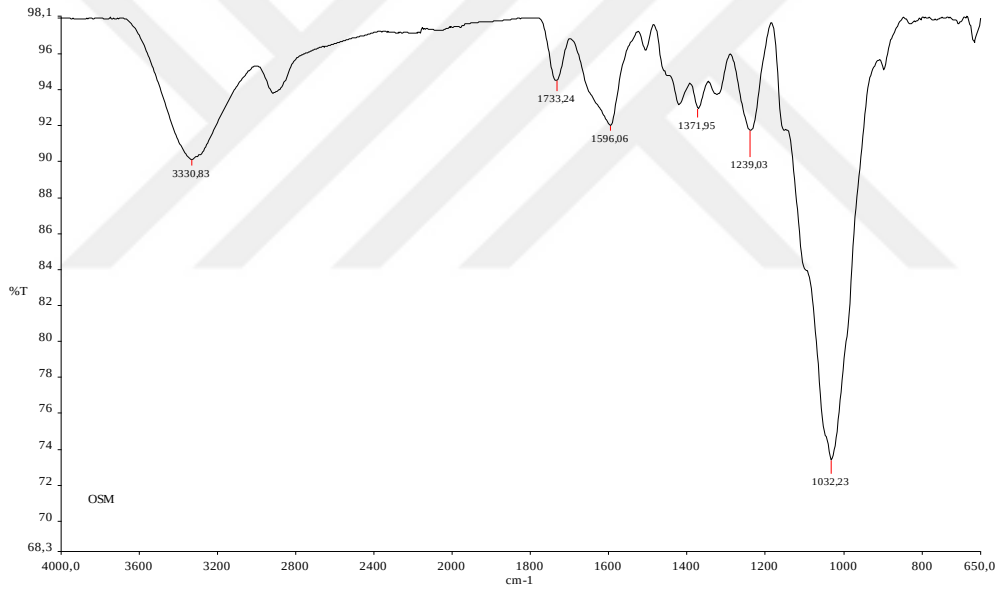
Hammaddenin (*Crambe orientalis*) ısı davranışının belirlenmesi amacıyla yapılan TG-DTA eğrileri Şekil 4.1’de verilmiştir. Hammaddeyi oluşturan temel bileşenlerin bozunmaya başladığı sıcaklık yaklaşık 260 °C’dir. Bu sıcaklıkta hammaddenin selülozik bileşenleri bozunmaya başlamıştır. Bozunmanın maksimum olduğu sıcaklık değeri ise yaklaşık 320 °C olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklıkta hammaddenin tüm bileşenleri olan selüloz, hemiselüloz ve lignin hızlı bir şekilde ısı bozunmaya uğrayarak ağırlık kaybı maksimuma ulaşmaktadır. Bozunma olayı yaklaşık olarak 400 °C’ de azalmaya başlamakta ve 600 °C’ den sonra kütle kaybı gittikçe azalarak bozunma işlemi sonlanmaktadır. Bu değerler dikkate alınarak çalışma sıcaklığı 300 °C, 400°C ve 500 °C olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1. *Crambe orientalis* bitkisi TGA grafiği.

4.2.1. Crambe Orientalis Bitkisi FT-IR spektrumu

Hammaddenin (*Crambe orientalis*) yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla yapılan FT-IR analiz spektrumu Şekil 4.2’de verilmiştir. *Crambe Orientalis* bitkisi unu FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3380 cm^{-1} ’deki O-H gerilme titreşiminden maddenin yapısında alkol, karboksilik asit veya fenol bileşiklerinin olduğu anlaşılmaktadır. Bu pik aynı zamanda ligno-selülozik olan bitki saplarındaki selüloz ve ligninde bulunan OH gruplarının varlığını göstermektedir. 1733 cm^{-1} dalga sayısındaki pik C=O gerilme titreşiminden kaynaklanmakta olup karbonil gruplarının (aldehit, keton, asit, amid, ester) varlığını göstermektedir. 1596 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise N-H bükülme veya C=C gerilme titreşiminden kaynaklanmakta olup amid grubunun veya aromatik yapıların varlığını göstermektedir (Durak, 2016).

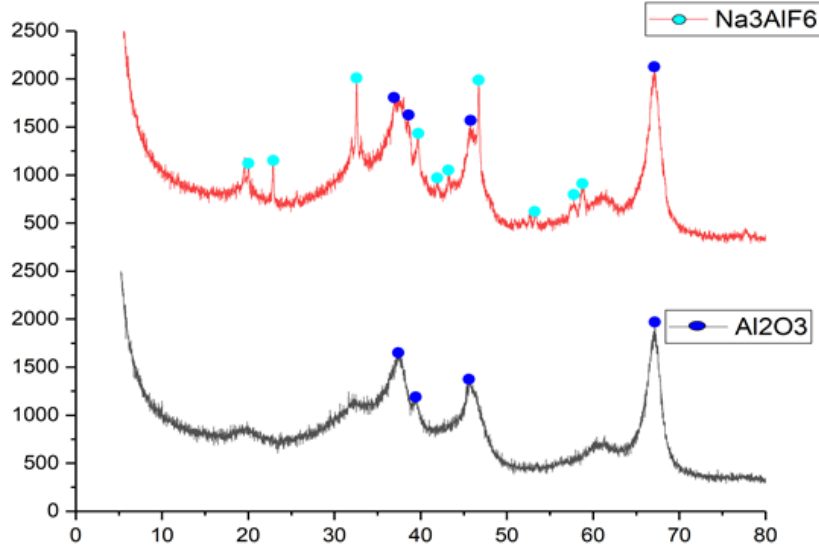


Şekil 4.2. *Crambe orientalis* bitkisi FT-IR spektrumu.

4.3. Hidrotermal ve Piroliz Proseslerinde Kullanılan Katalizörlerin Karakterizasyonu

4.3.1. NaF/Al₂O₃ katalizörünün karakterizasyonu

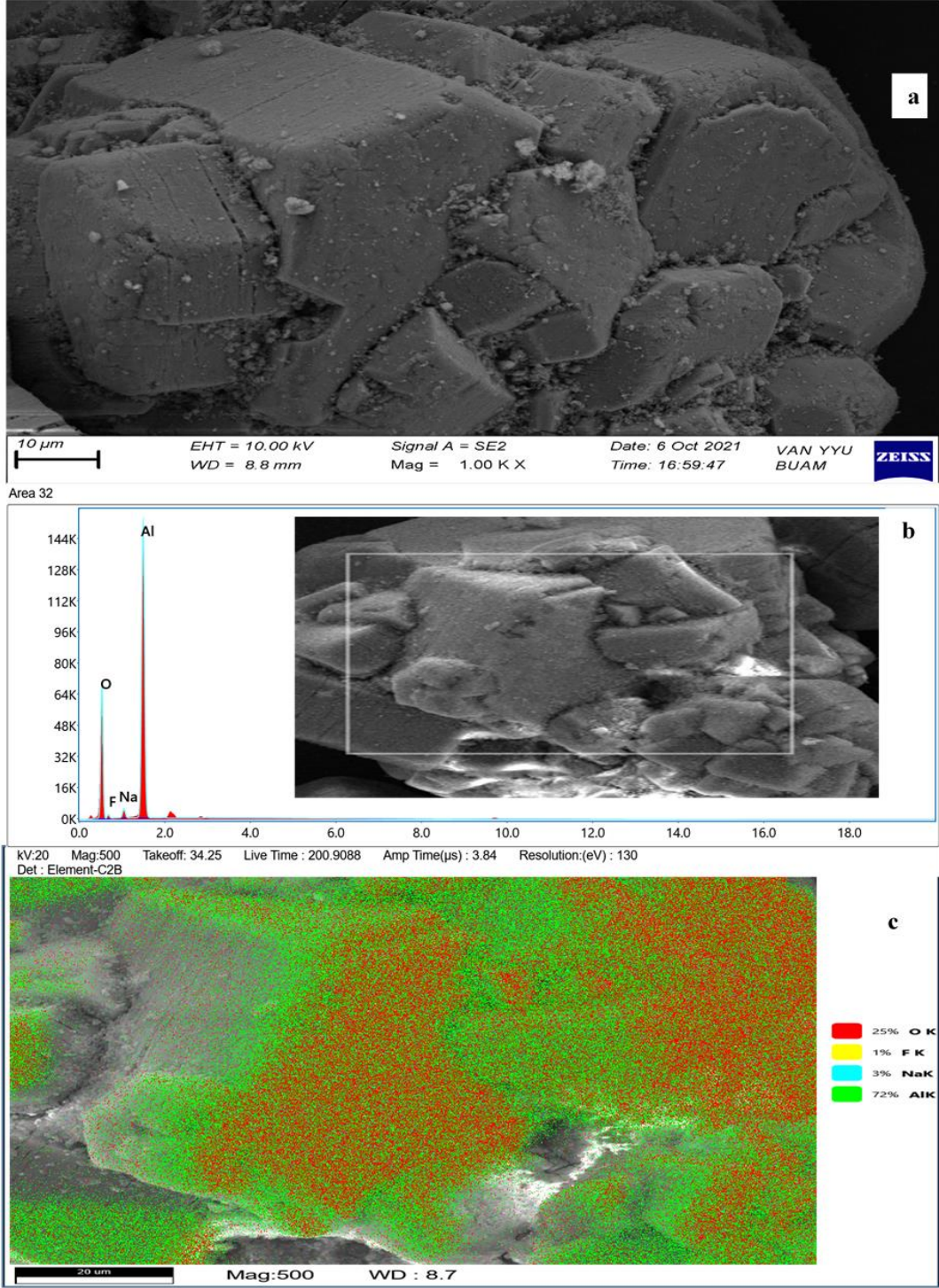
Şekil 4.3’de NaF/Al₂O₃ (%30) ve saf Al₂O₃ ün XRD grafiği görülmektedir. XRD grafikleri incelendiğinde NaF/Al₂O₃ grafiğinde Na₃AlF₆ bileşiğine ait literatürde yer alan karakteristik pikler görülmektedir (Alper ve ark., 2019; Wan ve ark., 2020).



Şekil 4.3. NaF/Al₂O₃ ve Al₂O₃ ün XRD grafiği.

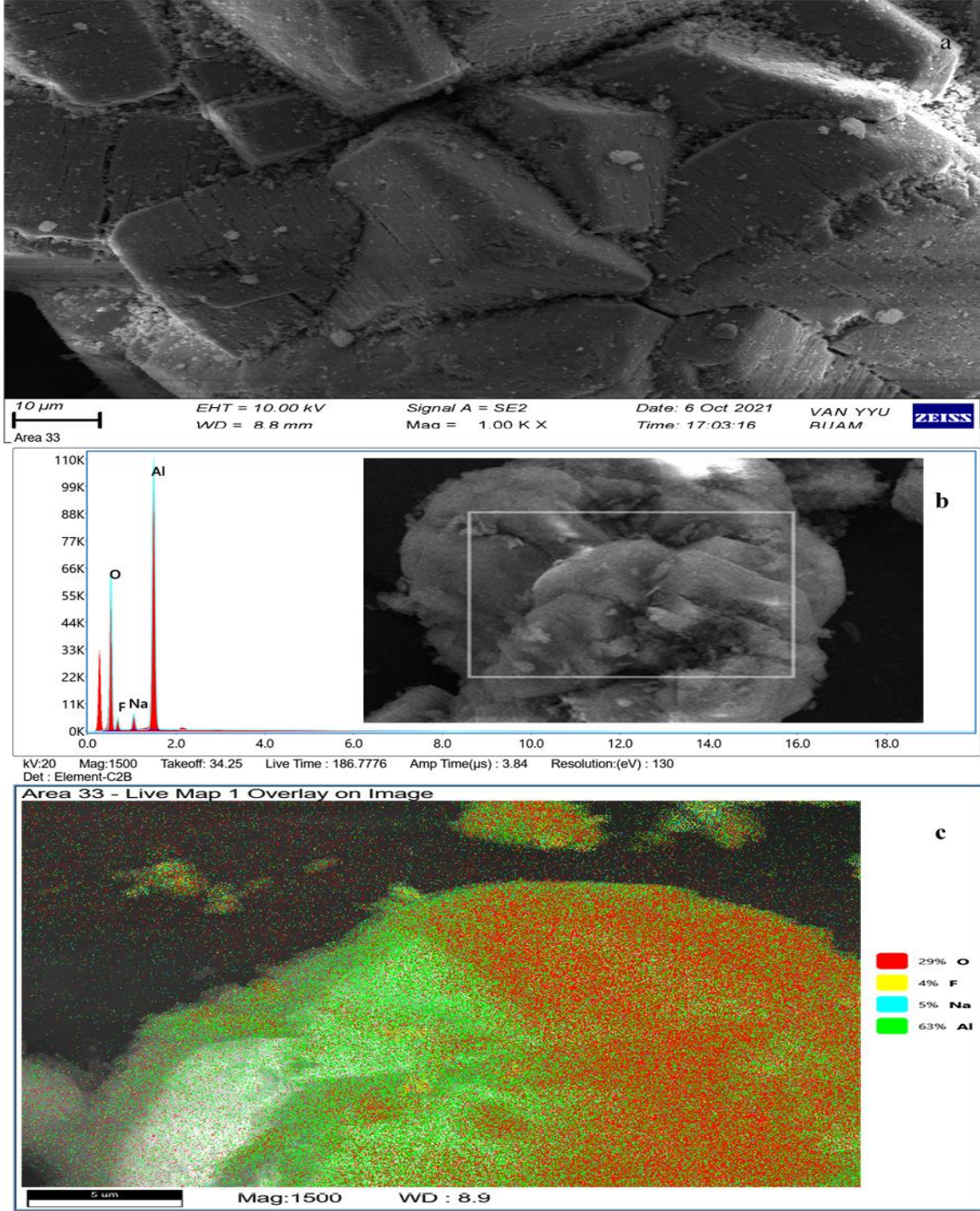
Denemelerde kullanılan kütlece %10'luk NaF/Al₂O₃, %30'luk NaF/Al₂O₃ ve %50'lik NaF/Al₂O₃ katalizörlerinin SEM-EDX ve SEM-EDS analiz sonuçları aşağıda görülmektedir. Analiz sonuçları incelendiğinde Al₂O₃ yüzeyinde Na ve F'in iyi bir dağılım gösterdiği görülmektedir.

Kütlece %10'luk NaF/Al₂O₃ katalizörüne ait SEM, SEM-EDX ve SEM-EDS görüntüleri aşağıda Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Katalizörün karakterize edilmesi için yapılan SEM, SEM-EDX ve SEM-EDS analizleri incelendiğinde katalizörün yüzey yapısı ve yüzeyde yer alan bileşenlerin dağılımları görülmektedir. Analiz sonuçlarına göre O ve Al yüzeyde beklenildiği üzere büyük bir alan kaplamaktadır. Yeni eklenen Na ve F bu alanlar içerisinde dağılım göstermiştir. Na ve F dağılımları destek materyali ve yüklenen birimlerin oranlarına göre değişim gösterebilir.



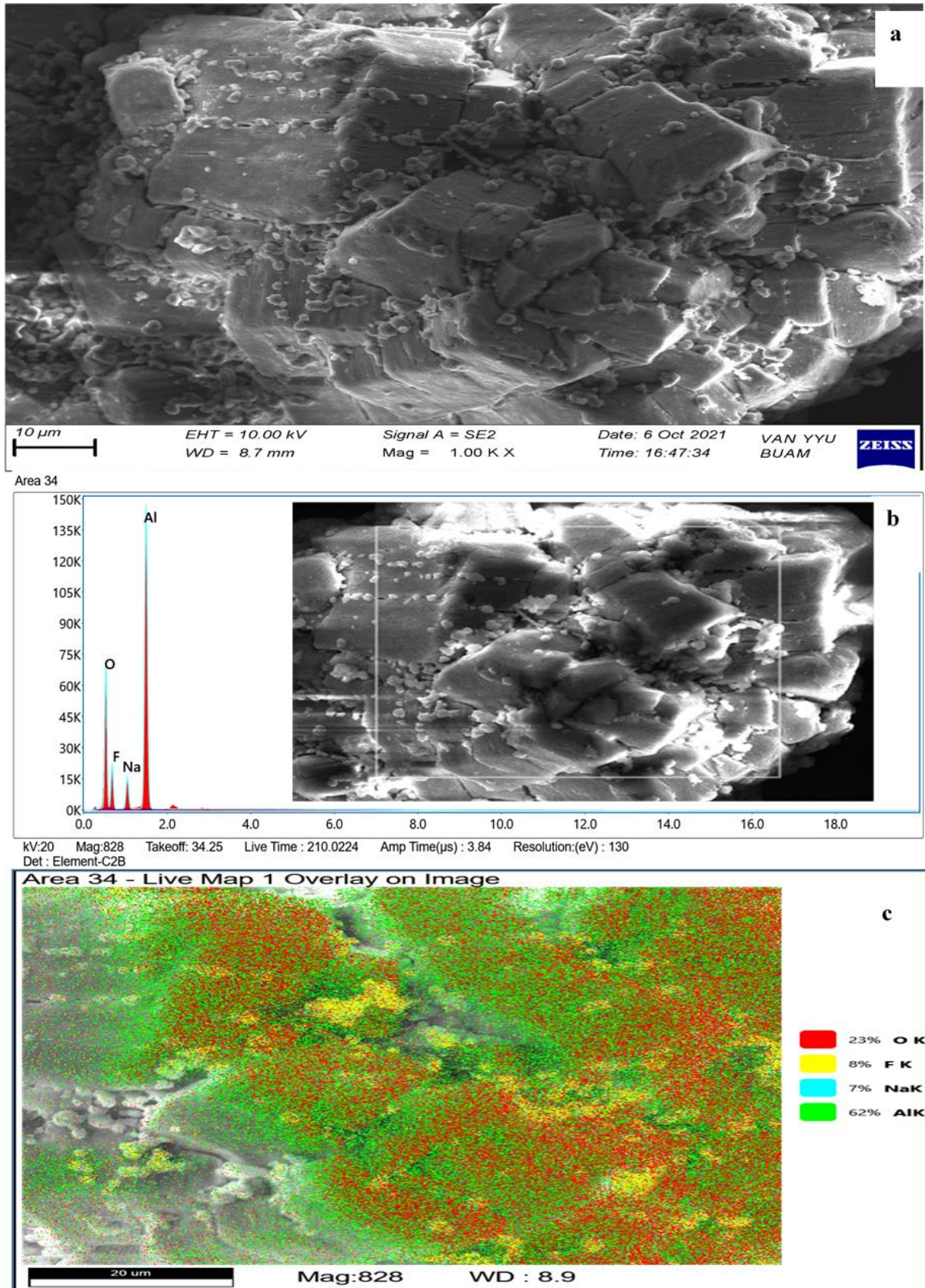
Şekil 4.4. Kütlece %10'luk NaF/Al₂O₃'in a.SEM, b. SEM-EDX, c. SEM-EDS görüntüleri.

Kütlece %30'luk NaF/Al₂O₃ katalizörüne ait SEM-EDX ve SEM-EDS görüntüleri aşağıda Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Yüzeyde yer alan en yüksek orandaki birimler Al ve O dir bu birimler arasına yeni eklenen Na ve F iyi bir dağılım göstermiştir.



Şekil 4.5. Kütlece %30'luk NaF/Al₂O₃'in a) SEM, b) SEM-EDS, c) SEM-EDX görüntüleri.

Kütlece %50'lik NaF/Al₂O₃ katalizörüne ait SEM-EDX ve SEM-EDS görüntüleri Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Yüzeyde yeni eklenen Na ve F birimlerinin iyi dağılım gösterdikleri görülmüştür.



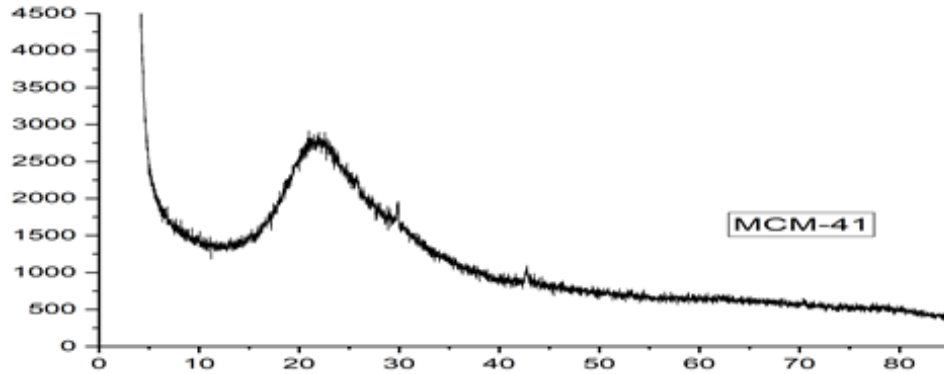
Şekil 4.6. Kütlece %50'lik NaF/Al₂O₃'in a) SEM, b) SEM-EDX, c) SEM-EDS görüntüleri.

4.3.2. Hidrotermal metotla sentezlenen MCM-41, MCM-41/Al ve MCM-41/Fe katalizörlerine ait analiz sonuçları

MCM-41

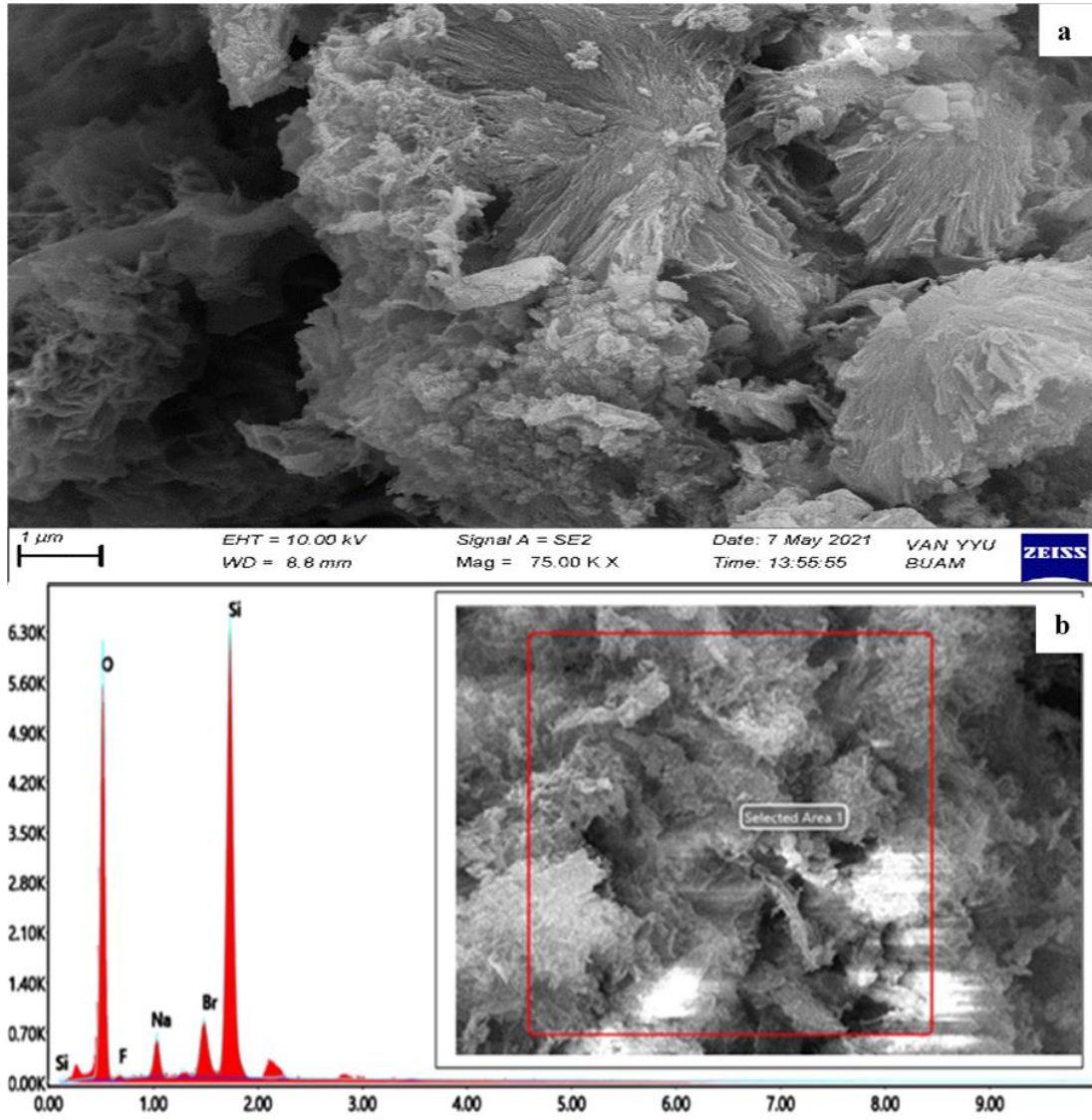
Yapılan sentez denemeleri sonucunda MCM-41, MCM-41/Al ve MCM-41/Fe katalizörleri sentezlenmiştir. Yapılan sentez işlemlerinin başarılı olduğu karakterizasyon analizleri sonucunda tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla saf MCM-41 katalizörüne XRD ve SEM-EDX, MCM-41/Al ve MCM-41/Fe katalizörlerine ise XRD, SEM-EDX ve SEM-EDS analiz yöntemleri uygulanmıştır.

Aşağıda MCM-41 katalizörüne ait XRD ve SEM-EDX sonuçları görülmektedir. Şekil 4.7’de XRD sonucu incelendiğinde daha önceki çalışmalarda elde edilmiş MCM-41’in karakteristik pikleri ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir (Gedikli, 2017).



Şekil 4.7. MCM-41’in XRD grafiği.

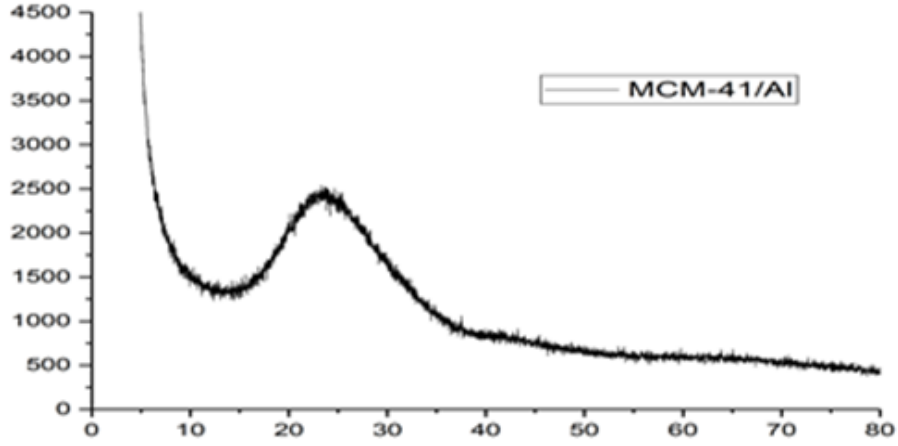
MCM-41 katalizörünün morfolojik yapısı hakkında bilgi edinebilmek amacıyla Şekil 4.8’de SEM ve SEM-EDX analizi yapılmıştır. MCM-41 SEM görüntüleri, MCM-41’in gözenek yapısı hakkında bilgi vermektedir. SEM analiz sonuçları çekilen bölge ve kullanılan yöntemle değişiklik gösterebilmektedir. Elde edilen katalizörün SEM görüntüleri literatür ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.8. a) MCM-41 SEM analizi, b) MCM-41 SEM-EDX analizi.

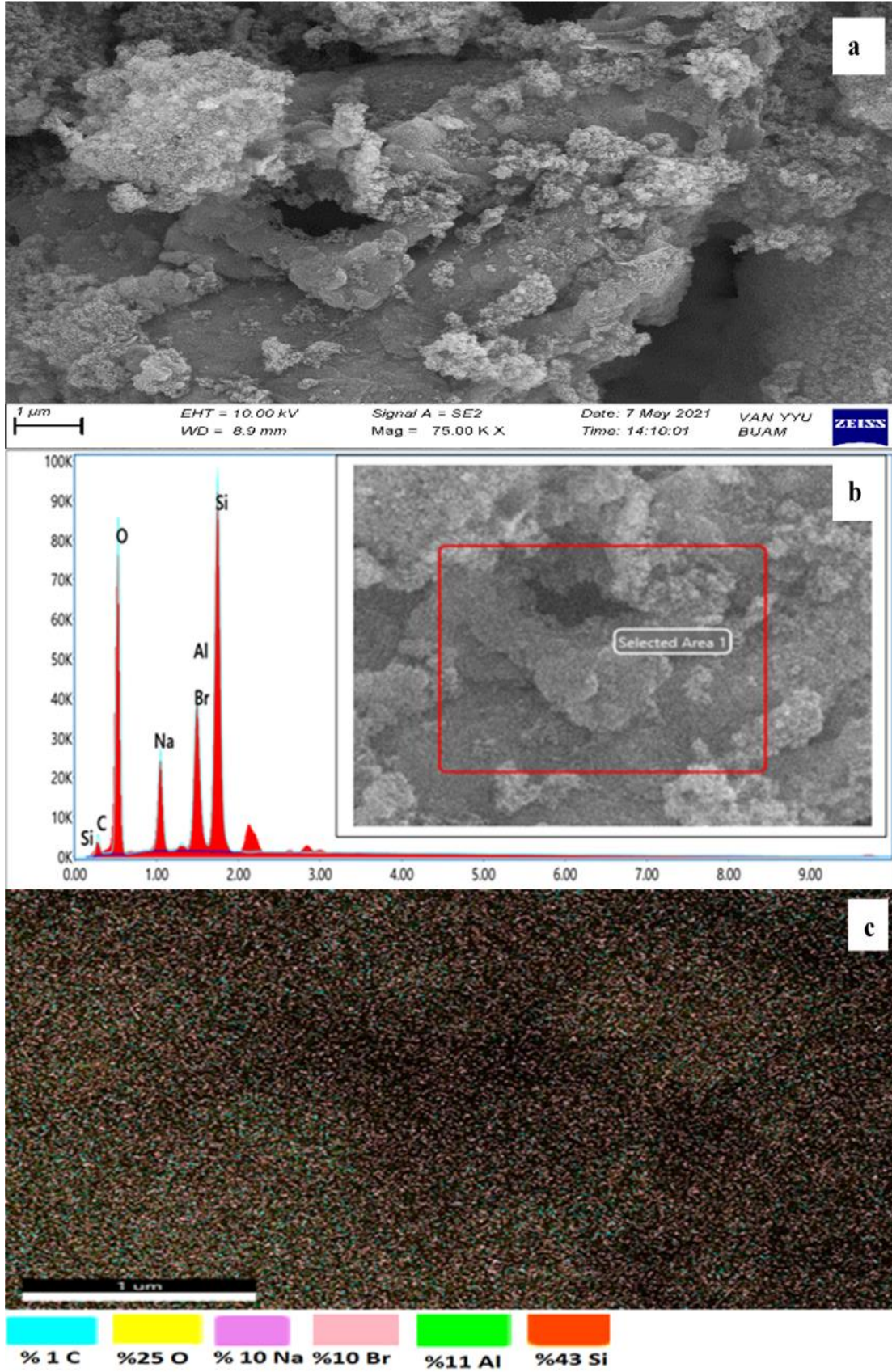
MCM-41/Al

Hidrotermal metotla sentezlenen MCM-41/Al katalizörüne ait XRD, SEM-EDX ve SEM-EDS sonuçları incelendiğinde MCM-41 yapısına ait ana pik gözlemlenirken, alüminyum yapısına ait pik ($2\theta = 38.10^\circ, 78^\circ, 44.37^\circ$) veya Al_2O_3 yapısına ait pikler ($2\theta = 43.36^\circ, 35.14^\circ, 57.52^\circ$) gözlemlenmemektedir (Gedikli, 2017). Şekil 4.9’da yapılan XRD analiz sonuçlarına göre MCM-41 yapısına eklenen alüminyumun MCM-41 karakteristik yapısını bozmadığı, alüminyumun MCM-41 kristal örgü ağına homojen şekilde yerleştiği düşünülmektedir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur.



Şekil 4.9. MCM-41/Al'in XRD grafiği.

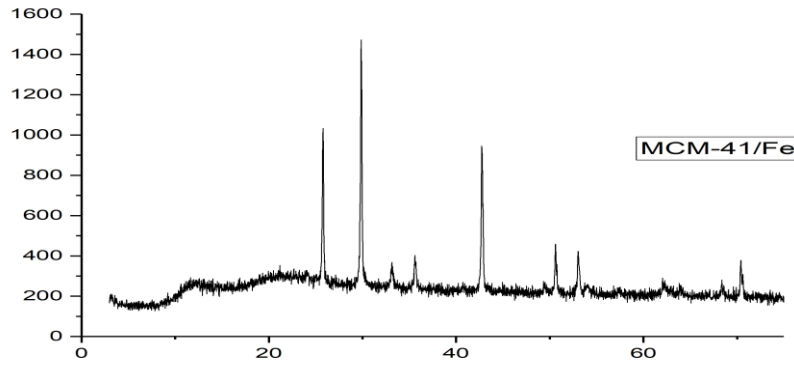
SEM analizleri sentezlenen katalizörlerin morfolojik yapıları hakkında bilgi edinebilmek amacıyla yapılmıştır. Silika kaynağı olarak sodyum silikat kullanılarak hidrotermal metotla sentezlenen katalizörlerin Şekil 4.10'da SEM-EDX ve SEM-EDS analizleri yapılmış ve MCM-41 yapısına yüklenen alüminyumun atomik ve kütle dağılımı incelenmiştir.



Şekil 4.10. a) MCM-41/Al'in SEM görüntüleri b) MCM-41/Al'in SEM-EDX görüntüleri c) MCM-41/Al'in SEM-EDS görüntüleri.

MCM-41/Fe

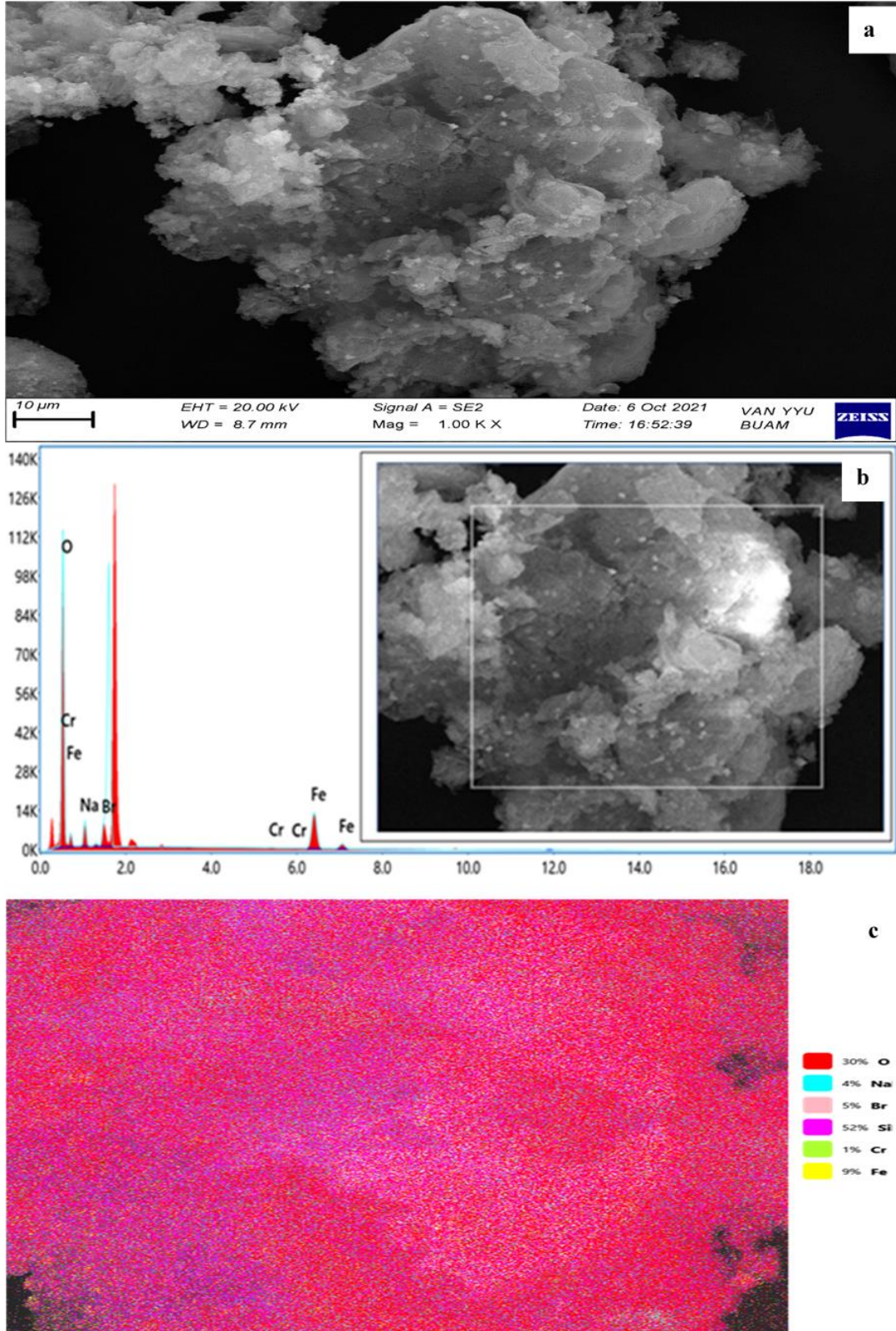
MCM-41 yapısına demir eklenmesi ile oluşan Fe_2O_3 fazına ait pikler $30\text{-}40^\circ$ aralığında görülmektedir. Şekil 4.11’de XRD grafiğinde numunenin yapısındaki Fe/Si oranı arttıkça, eklenen demirin kristal örgü içine yerleşmediği ve katalizörün dış yüzeyinde Fe_2O_3 fazı oluşturduğu gözlemlenmiştir (Gedikli, 2017). Fe_2O_3 ait karaktersitik pikler (012, 104, 110, 113, 116) gözlenmiştir.



Şekil 4.11. MCM-41/Fe’in XRD grafiği.

Sentez sonrası katı numune yapısına yerleştirilen demir ve silisyum oranlarını incelemek amacıyla MCM-41/Fe katalizörlerine ait SEM, SEM-EDS ve SEM-EDX analizlerinden faydalanılmış ve sonuçlar Şekil 4.12’de verilmiştir.

MCM-41/Fe katalizörü için yapılan SEM-EDS analizleri sonucunda bu katalizörlerin sentezi sırasında hazırlanan Fe/Si molar oranının, SEM-EDS analizi sonucunda MCM-41 yapısına yüklenen Fe/Si molar oranıyla tutarlı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca hazırlanan Fe-MCM-41 numunelerinde SEM-EDS analizi ile belirlenen Fe/Si molar oranlarının sentez esnasında hazırlanan Fe/Si molar oranlarından daha yüksek çıktığı görülmektedir. Yapıdaki Fe/Si oranındaki bu artışın hidrotermal metot basamaklarından biri olan yıkama işlemi esnasında, numuneler için silisyum kaybının fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Gedikli, 2017).



Şekil 4.12. a) MCM-41/Fe'in SEM görüntüleri, b) MCM-41/Fe'in SEM-EDX görüntüleri ve c) MCM-41/Fe'in SEM-EDS görüntüleri.

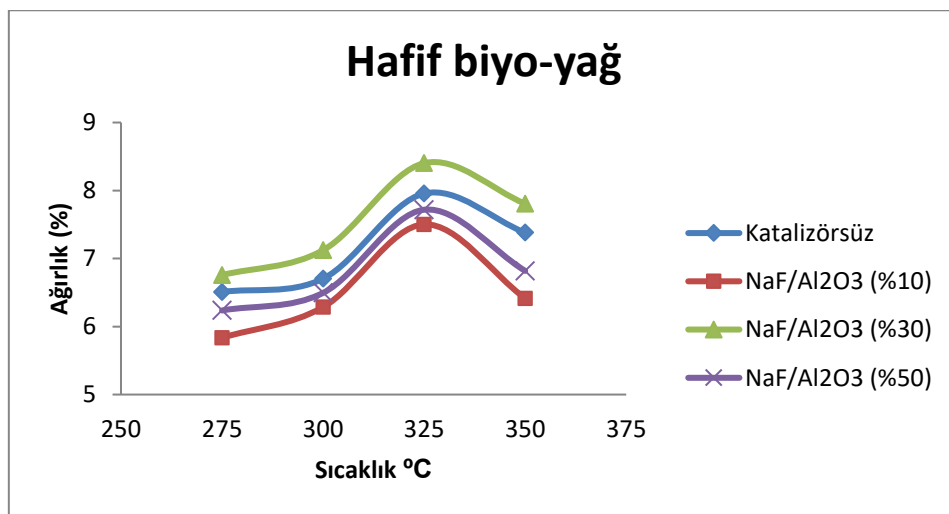
4.4. Hidrotermal Sıvılaştırma Çalışmaları

Bu çalışmada, 5 g *Crambe orientalis* unu ve 60 ml diyonize su reaktöre konulmuş, daha sonra reaktör içerideki havayı çıkarmak için azot gazı ile süpürülmüştür. Deneyler dört farklı sıcaklıkta (275, 300, 325 ve 350 °C) katalizörlü (kütlece %10'luk NaF/Al₂O₃, %30'luk NaF/Al₂O₃, %50'luk NaF/Al₂O₃) ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiştir.

Hidrotermal sıvılaştırma çalışmasında ağır ve hafif yağ olarak isimlendirilen iki farklı sıvı ürün elde edilmiştir. Reaksiyon sonunda arta kalan katı biyoçar olarak isimlendirilmektedir. Yapılan denemelerde optimum verim şartlarını inceleme amacıyla sıcaklık, reaksiyon süresi ve katalizör oranı parametreleri değişken olarak kullanılmıştır.

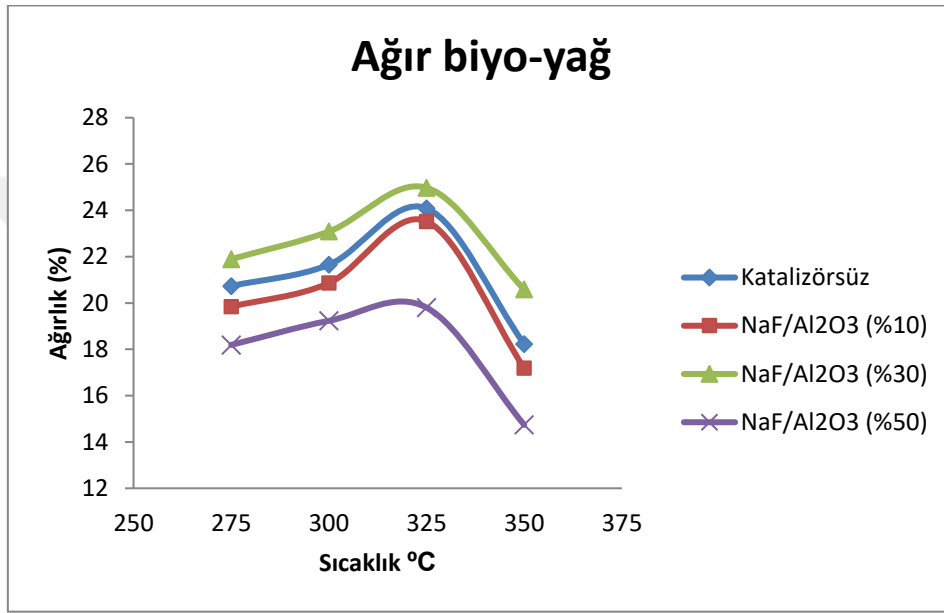
4.4.1. Sıcaklığın dönüşüm üzerine etkisi

Sıcaklığın dönüşüm üzerine etkisinin incelendiği denemelerde sıcaklık 275, 300, 325 ve 350 °C olarak belirlenmiştir. Denemeler katalizörsüz ve %10 NaF/Al₂O₃, %30 NaF/Al₂O₃ ve %50 NaF/Al₂O₃ katalizörleri kullanılarak yürütülmüştür. Sıvı ürünler hafif biyo-yag, ağır biyo-yag ve her ikisinin toplamından oluşan toplam biyo-yagdan oluşmaktadır. Katı ürün deneme sonunda arta kalan katıdır. Gaz ürün ise toplam biyoyag ve katı toplamının başlangıçta kullanılan ham maddeden çıkarılmasıyla elde edilmiştir. Dönüşüm oranı ise başlangıç maddesinden katı ürünün çıkarılmasıyla elde edilmektedir. Elde edilen sıvı, katı ve gaz ürünlerin sıcaklık-verim grafikleri Şekil 4.13-18'deki gibi görülmektedir.



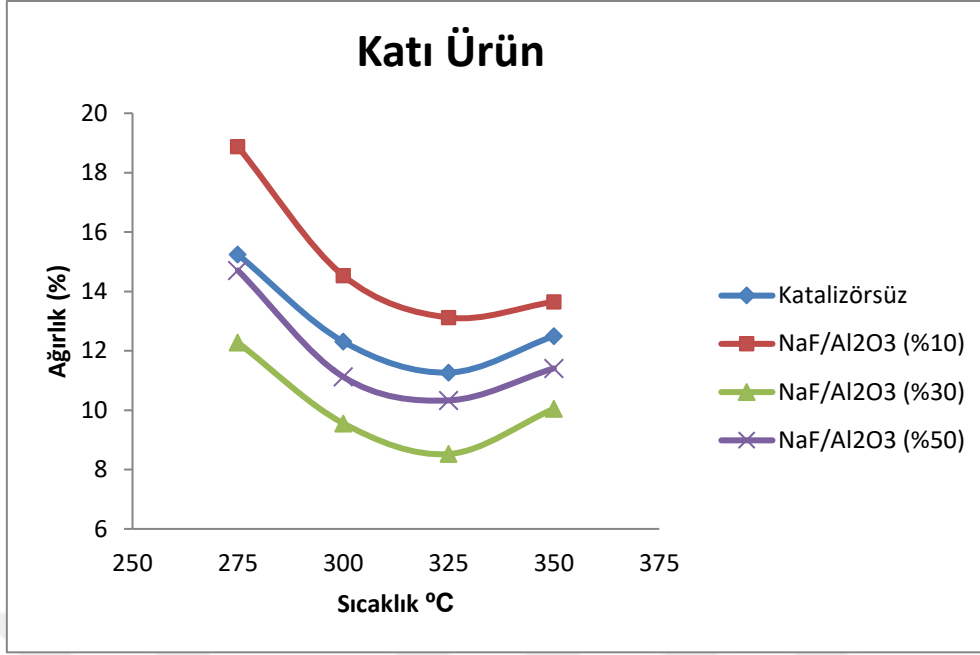
Şekil 4.13. *Crambe orientalis*in hidrotermal sıvılaştırmasında sonucu oluşan hafif biyo-yag verimi üzerine sıcaklık ve katalizörün etkileri.

Şekil 4.13 incelendiğinde tüm denemelerin sıcaklıkla ilgili benzer davranışlar gösterdiği görülmektedir. Tüm denemelerde sıcaklık 325 °C'ye kadar artan bir verim ardından 350 °C'de azalan bir verim meydana gelmiştir. Hafif biyoyağ dikkate alındığında en etkili katalizörün sırasıyla %30'luk NaF/Al₂O₃, %50'lik NaF/Al₂O₃ ve %10'luk NaF/Al₂O₃ olduğu söylenebilir. Yapılan denemeler sonunda en yüksek hafif biyoyağ verimleri %30'luk NaF/Al₂O₃, katalizörsüz deneme, %50'lik NaF/Al₂O₃ ve %10'luk NaF/Al₂O₃ için sıcaklık 325 °C'de sırasıyla %8.40, %7.96, %7.72, %7.50 olarak elde edilmiştir.



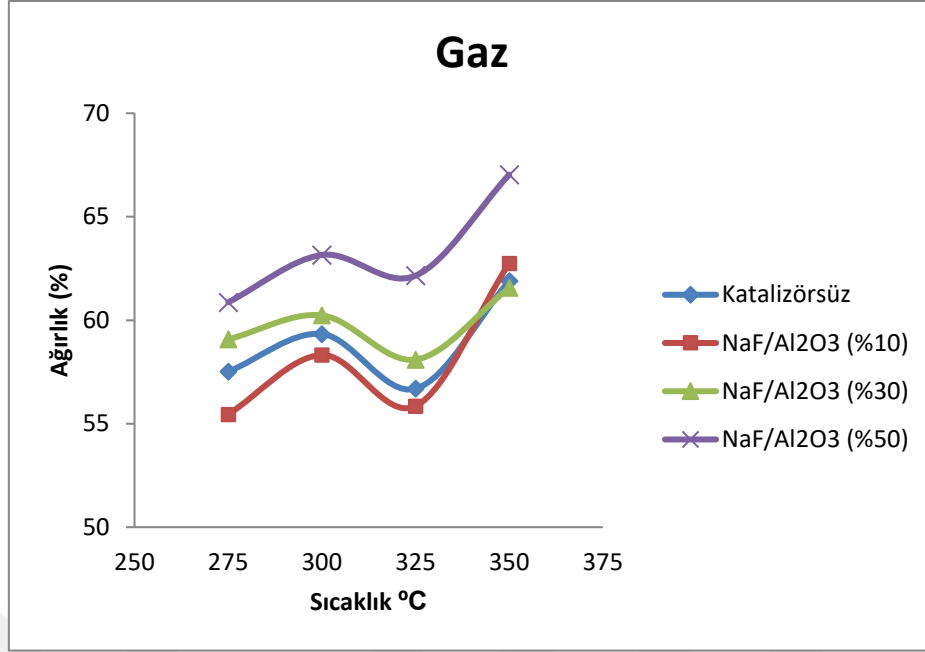
Şekil 4.14. Crambe orientalisin hidrotermal sıvılaştırmasında sonucu oluşan ağır biyo-yag verimi üzerine sıcaklık ve katalizörün etkileri.

Şekil 4.14 incelendiğinde tüm denemelerin hafif biyo-yagda olduğu gibi sıcaklık ile paralel davranış gösterdiği ve 325 °C'ye kadar ağır biyo-yag veriminin arttığı ardından 350 °C'de azaldığı gözlenmiştir. Tüm denemelerde sıcaklık 300 °C'den 325 °C'ye artışta daha keskin bir eğim görülmüştür. Sıcaklık 325 °C'den 350 °C'ye artışta ise ağır-biyo yağ veriminden yüksek bir eğimle azalma gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ağır biyo-yag eldesinde en etkili katalizörler sırasıyla %30'luk, %10'luk ve %50'lik dir. En yüksek ağır biyoyağ eldesi %30'luk NaF/Al₂O₃, katalizörsüz deneme, %50'lik NaF/Al₂O₃ ve %10'luk NaF/Al₂O₃ için sırasıyla %24.98, %24.09, %19.80 ve %23.53 olarak elde edilmiştir.



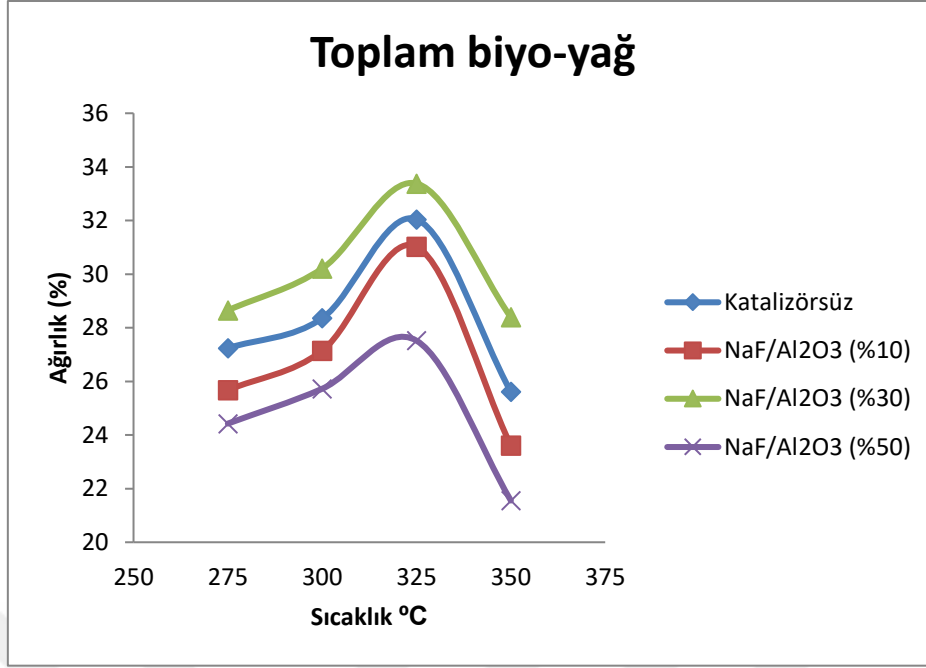
Şekil 4.15. Crambe orientalisin hidrotermal sıvılaştırmasında sonucu oluşan katı ürün verimi üzerine sıcaklık ve katalizörün etkileri.

Şekil 4.15’de katı ürün oluşumunun sıcaklıktan nasıl etkilendiği görülmektedir. Katı ürün oluşumunun sıcaklık ile azalması beklenen bir durumdur. Sıcaklık ile hammaddenin daha yüksek derecede parçalandığı bilinmektedir. Yalnız belirli bir sıcaklıktan sonra oluşan ürünlerdeki kararsız bileşikler tekrar bir araya gelerek katı ürün oluşumunu destekleyebilmektedirler. Grafik incelendiğinde buna benzer bir durum gözlenmektedir. Katı ürün oluşumunun en az olduğu deneme sıvı ürünlerin en yüksek verimde elde edildiği %30’luk NaF/Al₂O₃ katalizörlü denemelerdir. Grafik incelendiğinde tüm denemeler için sıcaklık 275 °C’den 300 °C’ye keskin bir düşüş ardından daha düşük bir hızda daha az eğimli bir düşüş gözlenmiştir. Sıcaklık 325 °C’den 350 °C’ye artışta ise kararsız bileşenlerin tekrar bir araya gelerek katı oluşumuna yol açtığı gözlenmektedir. Tüm sıcaklıklar için en az katı oluşumu sırasıyla %30’luk NaF/Al₂O₃, %50’lik NaF/Al₂O₃, katalizörsüz deneme ve %10’luk NaF/Al₂O₃ katalizörleri için 325 °C’de sırasıyla %8.52, %10.33, %11.27 ve %13.12 olarak elde edilmiştir.



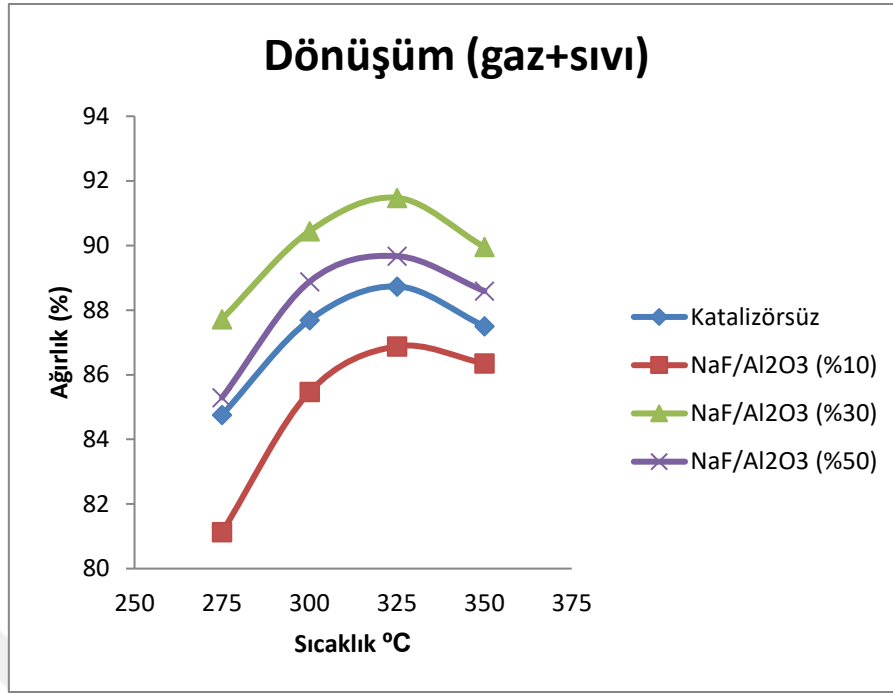
Şekil 4.16. Crambe orientalisin hidrotermal sıvılaştırmasında sonucu oluşan gaz verimi üzerine sıcaklık ve katalizörün etkileri.

Şekil 4.16’da denemeler sonunda oluşan gaz ürünlerin sıcaklık ile nasıl değiştiği görülmektedir. Biyokütlenin sıcaklık ile parçalanması birçok karmaşık kimyasal reaksiyonlardan oluşmaktadır. Bu farklı reaksiyon mekanizmaları farklı sıcaklıklarda daha etkin olabilmektedirler. Bu durum grafikte daha net görülmektedir. Sıcaklık 275 °C’den 300 °C’ye artışta gaz ürün oluşumunu destekleyen reaksiyonlar daha etkili iken sıcaklık 300 °C’den 325 °C’ye artışta bu reaksiyon mekanizmalarının sıvı ya da katı oluşumunu destekleyen reaksiyon mekanizmaları ile baskılandığı söylenebilir. Sıcaklık 325 °C’den 350 °C’ye artışta ise gazlaşma reaksiyonları tekrar baskın hale geçmiş ve gaz ürün oluşumu artmıştır. Sıcaklık artışı ile bir dereceden sonra parçalanmanın gazlaşma yönünde olması beklenen bir durumdur. Katalizörsüz, %10’luk NaF/Al₂O₃ ve %30’luk NaF/Al₂O₃ katalizör denemeleri birbirine yakın değerler gaz oluşuma yol açarken %50’lik NaF/Al₂O₃ katalizör daha yüksek oranda gaz ürün oluşumunu desteklemiştir. En yüksek oranda gaz ürün 350 °C’de sırasıyla %50’lik NaF/Al₂O₃, %10’luk NaF/Al₂O₃, katalizörsüz ve %30’luk NaF/Al₂O₃ için sırasıyla %67.03, %62.75, %61.89 ve %61.56 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.17. Crambe orientalisin hidrotermal sıvılaştırmasında sonucu oluşan toplam biyo-yağ verimi üzerine sıcaklık ve katalizörün etkileri.

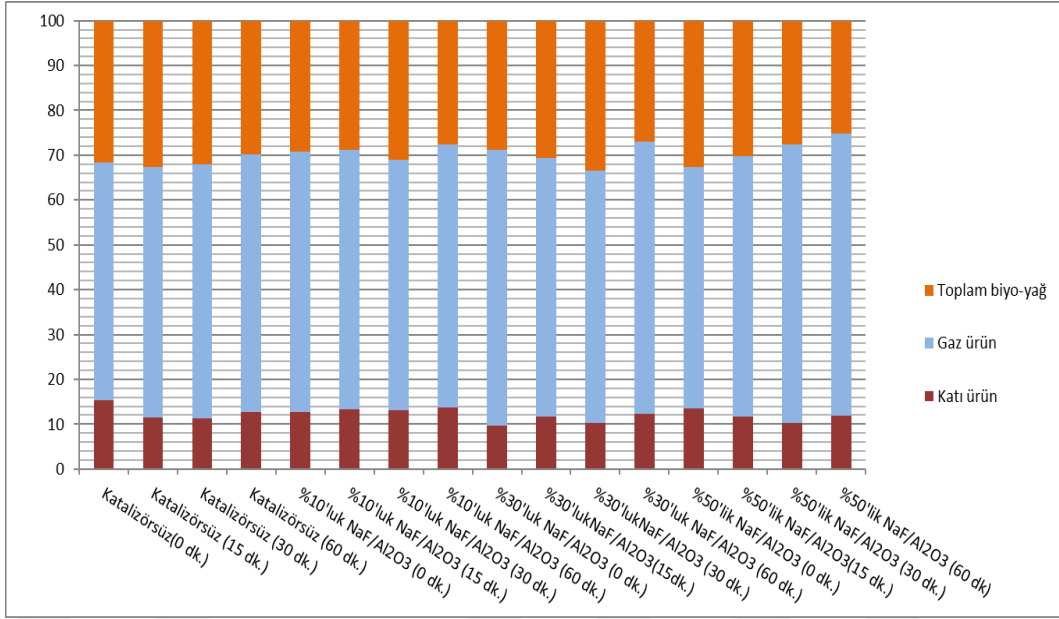
Şekil 4.17’de hafif ve ağır biyoyağ toplamından oluşan toplam sıvı ürünün sıcaklık ile değişimi görülmektedir. Daha önceki grafiklerde sıvı ürünlerin sıcaklık ile etkileşimleri detaylı olarak anlatılmıştır. Hidrotermal dönüşüm toplam biyo-yağ dikkate alınarak değerlendirilirse en yüksek sıvı ürünler sıcaklık 325 °C’de %30’luk NaF/Al₂O₃, katalizörsüz, %10’luk NaF/Al₂O₃ ve %50’lik NaF/Al₂O₃ denemelerde sırasıyla %33.38, %32.04, %31.03 ve %27.52 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.18. Crambe orientalisin hidrotermal proses ile sıvılaştırmasında dönüşüm üzerine sıcaklık ve katalizörün etkileri.

Şekil 4.18’de dönüşüm sıcaklık ilişkisi görülmektedir. Önceki grafiklerde anlatıldığı gibi biyokütlenin dönüşümü çok karmaşık kimyasal reaksiyonlar sonucunda olmaktadır. Farklı reaksiyon ortamları farklı tür bileşenlerin oluşumunun baskılanmasına ya da desteklenmesine yol açmaktadır. Bu durum dönüşüm sıcaklık ilişkisinin incelendiği grafikte daha iyi gözlemlenmiştir. Grafikte görüldüğü üzere sıcaklık artışı ile farklı eğim değerlerinde artışlar ve azalışlar olmaktadır. Bunun nedeni olarak farklı tipte ürün oluşumlarının meydana gelmesi gösterilebilir. Bazı durumlarda sıvı ve gaz oluşumu baskılanırken bazı durumlarda katı oluşumu baskılanmıştır. Bu davranışlar dönüşüm üzerinde sıcaklık artışının etkili olduğunu göstermektedir. Dönüşüm-sıcaklık grafiği incelendiğinde en yüksek dönüşüm oranının sıcaklık 325 °C’de %30’luk NaF/Al₂O₃, %50’lik NaF/Al₂O₃, katalizörsüz ve %10’luk NaF/Al₂O₃ denemeler için sırasıyla %91.48, %89.67, %88.73 ve %86.88 olarak elde edilmiştir.

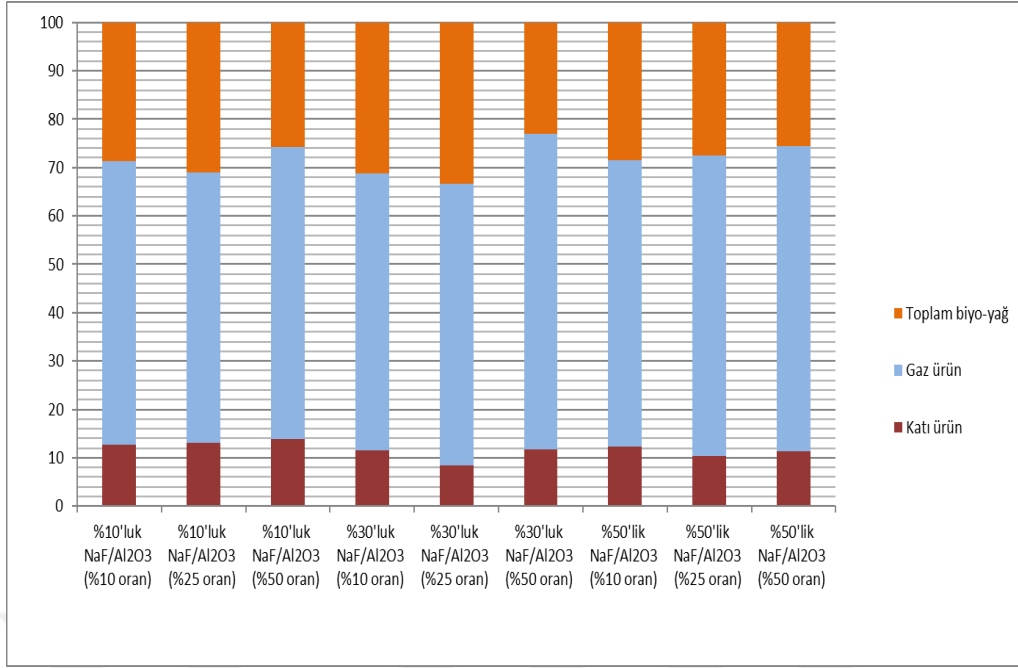
4.4.2. Reaksiyon süresinin dönüşüm üzerine etkisi



Şekil 4.19. Reaksiyon süresinin *Crambe orientalis*'in hidrotermal sıvılaştırmanın dönüşüm üzerine etkileri.

Dönüşüm üzerine reaksiyon süresinin etkisini incelemek için sıcaklık 325 °C ve katalizör oranı kütlece %25 olarak sabitlenmiştir. Deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Grafiğe bakıldığında reaksiyon süresinin dönüşüm üzerine etkisinin yorumlanabilmesi için katalizörsüz ve (%10'luk NaF/Al₂O₃, %30'luk NaF/Al₂O₃ ve %50'luk NaF/Al₂O₃) katalizörlü denemelerinin her biri kendi içerisinde değerlendirilmesi gerekmektedir. Toplam biyo-yag katalizörsüz denemelerde en fazla 15 dk. reaksiyon süreli denemede %32.74, %10'luk NaF/Al₂O₃ katalizörü denemelerinde en fazla 30 dk. reaksiyon süreli denemede %31.03, %30'luk NaF/Al₂O₃ katalizörü denemelerinde en fazla 30 dk. reaksiyon süreli denemede %33.38, %50'luk NaF/Al₂O₃ katalizörü denemelerinde en fazla 0 dk. reaksiyon süreli denemede %32.72 olarak bulunmuştur.

4.4.3. Katalizör miktarının dönüşüm üzerine etkisi



Şekil 4.20. Katalizör miktarının *Crambe orientalis*'in hidrotermal sıvılaştırmanın dönüşüm üzerine etkileri.

Bu etki incelenirken sıcaklık 325 °C ve reaksiyon süresi 30 dk. olarak belirlenmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Şekil 4.20'de belirtildiği üzere %10'luk NaF/Al₂O₃, %30'luk NaF/Al₂O₃ ve %50'lik NaF/Al₂O₃ katalizörlerinden kütlece %5, %25, %50 oranlarında alınarak deneme yapılmıştır. Katalizör miktarının dönüşüm üzerine etkisinin yorumlanabilmesi için denemelerde kullanılan her bir katalizörün kendi içerisinde değerlendirilmesi gerekmektedir. Toplam biyoyağ %10'luk NaF/Al₂O₃ katalizöründen kütlece %25 oranında alınan denemede %31.0275, %30'luk NaF/Al₂O₃ katalizöründen kütlece %25 oranında alınan denemede %33.3782, %50'luk NaF/Al₂O₃ katalizöründen kütlece %10 oranında alınan denemede %28.4855 olarak bulunmuştur.

4.5. Hidrotermal dönüşüm çalışmaları sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu

Hidrotermal dönüşüm çalışmaları sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu için GC-MS, FT-IR, ¹H NMR ve elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır. Katı ürünler için SEM-EDX ve SEM-EDS analiz yöntemleri kullanılmıştır.

GC-MS analizi

Sıcaklığın 325-350 °C ve 30 dk. reaksiyon süreli denemede elde edilen sıvı ürünler (hafif biyo-yag ve ağır biyo-yag) GC–MS ile analiz edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. 325 °C-30 dk. denemelerinde elde edilen biyo-yaglarda bulunan kimyasal bileşikler

No	Bileşiğin adı	Formülü	Katalizörsüz		%10'luk		%30'luk		%50'lik	
			Hafif	Ağır	Hafif	Ağır	Hafif	Ağır	Hafif	Ağır
			Yağ	Yağ	Yağ	Yağ	Yağ	Yağ	Yağ	Yağ
Monoaromatikler										
1	3-Pyridinol	C ₅ H ₅ NO	-	-	-	-	-	-	1.98	-
2	4-Pyridinol	C ₅ H ₅ NO	2.19	-	-	-	-	-	-	-
3	Phenol	C ₆ H ₆ O	2.18	-	1.82	-	1.70	-	1.65	-
4	Brenzkatechin	C ₆ H ₆ O ₂	9.79	-	-	-	-	-	-	-
5	1,2-Benzenediol	C ₆ H ₆ O ₂	-	-	8.51	-	6.17	-	7.29	-
6	Phenol, 3-Amino-	C ₆ H ₇ NO	-	-	-	-	0.39	-	-	-
7	3-Pyridinol, 2-methyl-	C ₆ H ₇ NO	-	-	-	-	-	-	0.50	-
8	Pyrazine,2-methoxy-3-methyl-	C ₆ H ₈ N ₂ O	-	0.33	-	-	-	-	-	-
9	N,N-Dimethyl-5-Pyrimidinamine	C ₆ H ₉ N ₃	-	-	-	-	-	-	0.25	-
10	1,3-Benzenediamine,4-Methyl-	C ₇ H ₁₀ N ₂	-	0.39	-	-	-	-	-	-
11	2-Pyridinamine, 3-ethoxy-	C ₇ H ₁₀ N ₂ O	-	-	-	0.87	-	-	-	-
12	m-Cresol	C ₇ H ₈ O	1.36	-	-	-	0.52	-	-	-
13	Phenol, 2-methyl-	C ₇ H ₈ O	-	0.64	-	-	-	-	-	-
14	o-Cresol	C ₇ H ₈ O	-	-	-	-	-	-	-	0.96
15	p-Cresol	C ₇ H ₈ O	-	-	1.05	-	0.40	-	0.98	-
16	Guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	5.41	1.35	4.91	2.07	4.58	-	4.57	1.02
17	1,2-Benzenediol, 4-methyl-	C ₇ H ₈ O ₂	6.7	-	-	-	-	-	-	-
18	1,4-Benzenediol, 2-methyl-	C ₇ H ₈ O ₂	7.04	-	-	-	-	-	-	-
19	3,5-Dihydroxytoluene	C ₇ H ₈ O ₂	-	-	7.49	-	7.80	-	6.64	-
20	1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	C ₇ H ₈ O ₃	5.28	-	0.79	-	3.27	-	4.23	-
21	2-Methoxybenzenethiol	C ₇ H ₈ OS	-	-	2.84	-	-	-	2.17	-
22	Benzene,1-Methoxy-2-Methyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	-	0.49	-	-	-	-	-
23	Phenol, 4-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	-	0.47	-	-	-	-	-
24	Benzeneethanol	C ₈ H ₁₀ O	0.49	-	-	-	-	-	0.40	-
25	Phenol, 2,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.16	0.58	-	-	-	-	0.11	0.88
26	Phenol, 2-Ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.63	-	-	-	-	-	0.34	-
27	Phenol, 3,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.31	-	-	-	-	-	0.10	-
28	Phenylethyl Alcohol	C ₈ H ₁₀ O	-	-	-	-	0.45	-	-	-
29	Phenol, 3-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	-	-	-	0.41	-	0.16	-
30	Phenol, 2,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	0.09	-	-	-	-	-	-

Çizelge 4.2. 325 °C-30 dk. denemelerinde elde edilen biyo-yaglarda bulunan kimyasal bileşikler(devam)

No	Bileşiğin adı	Formülü	Katalizörsüz		%10'luk		%30'luk		%50'lik	
			Hafif Yağ	Ağır Yağ	NaF/Al ₂ O ₃ Hafif Yağ	NaF/Al ₂ O ₃ Ağır Yağ	NaF/Al ₂ O ₃ Hafif Yağ	NaF/Al ₂ O ₃ Ağır Yağ	NaF/Al ₂ O ₃ Hafif Yağ	NaF/Al ₂ O ₃ Ağır Yağ
31	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	C ₈ H ₁₀ O ₂	1.06	0.38	1.03	0.75	0.99	-	0.93	0.66
32	1,4-Benzenediol, dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O ₂	3.66	-	-	-	-	-	-	-
33	1,3-Benzenediol, dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O ₂	-	-	13.09	-	6.73	-	8.52	-
34	2,6-Dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	-	0.63	2.00	0.87	2.07	0.60	1.91	0.57
35	Phenol, 2,6-dimethoxy-	C ₈ H ₁₀ O ₃	-	-	1.66	-	-	-	-	-
36	Ethanone, 1-(3-hydroxyphenyl)-	C ₈ H ₈ O ₂	3.85	-	-	-	-	-	3.18	-
37	3-Hydroxy-4-methoxybenzoic acid	C ₈ H ₈ O ₄	0.88	-	-	-	-	-	-	-
38	Benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-	C ₈ H ₈ O ₄	-	-	-	-	0.63	-	-	0.46
39	Benzene, 1-ethenyl-4-methyl-	C ₉ H ₁₀	-	0.53	-	-	-	-	-	-
40	Benzeneacetic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-	C ₉ H ₁₀ O ₄	-	-	-	-	1.34	-	-	-
41	Benzene, 2-fluoro-1,3,5-trimethyl-	C ₉ H ₁₁ F	3.9	-	-	-	-	-	-	-
42	2,5-Dimethyl-3-Cis-Propenylpyrazin	C ₉ H ₁₂ N ₂	-	-	-	0.30	-	-	-	-
43	Phenol, 2-propyl-	C ₉ H ₁₂ O	-	-	-	-	-	-	-	0.25
44	Benzene, 1-methoxy-2,3-dimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	-	-	-	-	-	-	-	0.31
45	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C ₉ H ₁₂ O ₂	1.1	0.8	0.89	1.00	0.87	-	0.84	0.96
46	1,3-Benzenediol, 4-propyl-	C ₉ H ₁₂ O ₂	-	-	-	-	-	-	2.26	-
47	1,2,3-trimethoxybenzene	C ₉ H ₁₂ O ₃	-	0.44	0.63	0.45	-	-	-	-
48	Homovanillyl alcohol	C ₉ H ₁₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	1.32	-
49	1h-inden-1-one, 2,3-dihydro-	C ₉ H ₈ O	0.41	0.37	0.38	-	0.32	-	-	0.34
50	5-Chloro-2-methyl-2,3-dihydro-1-benzofuran	C ₉ H ₉ ClO	-	-	-	-	-	0.35	0.60	-
51	7-Methylindan-1-one	C ₁₀ H ₁₀ O	-	0.21	-	0.62	-	-	-	0.60
52	6-Methyl-4-indanol	C ₁₀ H ₁₂	-	-	-	-	-	-	-	0.30
53	4-Indanol, 6-Methyl-	C ₁₀ H ₁₂ O	-	0.46	-	-	-	-	-	-
54	2-methoxy-4-[(1e)-1-propenyl]phenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	-	0.27	-	-	-	-	-	0.69
55	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	0.30	0.68	0.27	0.83	0.26	0.60	0.22	0.81
56	Benzene, 1,2,5-trimethoxy-3-methyl	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	-	-	1.52	0.56	1.50	-	-	-
57	2,3,5,6-Tetramethyl-para-phenylenediamine	C ₁₀ H ₁₆ N ₂	-	-	-	0.64	-	-	-	-
58	Phenol, 3-(2-propynyloxy)-, methylcarbamate	C ₁₁ H ₁₁ NO ₃	-	-	-	-	-	-	-	0.61
59	2-Ethyl-2,3-dihydro-1H-indene	C ₁₁ H ₁₄	-	0.16	-	-	-	-	-	-

Çizelge 4.2. 325 °C-30 dk. denemelerinde elde edilen biyo-yaglarda bulunan kimyasal bileşikler(devam)

[illegible]

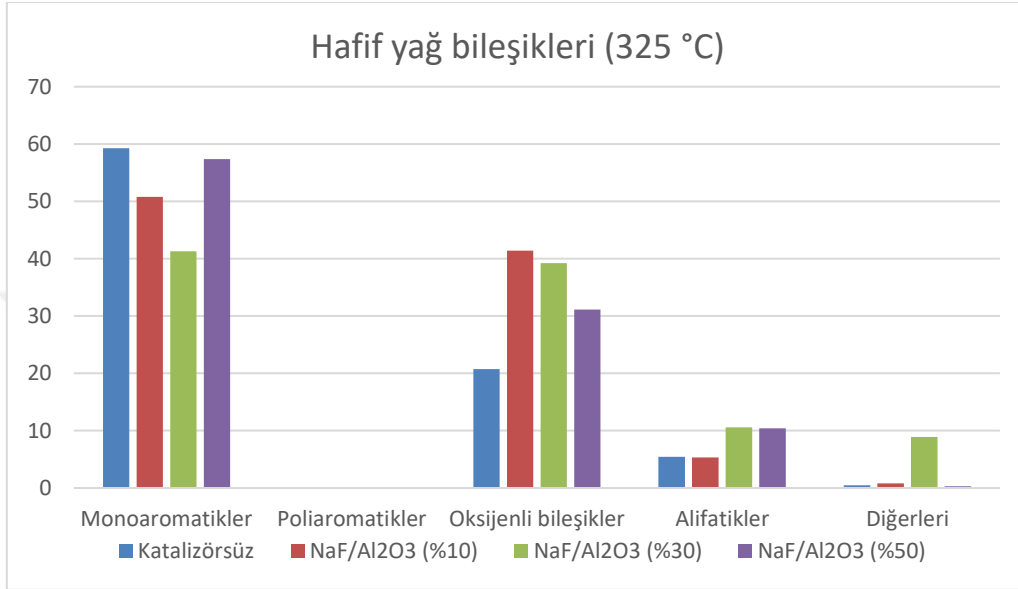
Çizelge 4.2. 325 °C-30 dk. denemelerinde elde edilen biyo-yaglarda bulunan kimyasal bileşikler(devam)

No	Bileşiğin adı	Formülü	Katalizörsüz		%10'luk		%30'luk		%50'lik	
			Hafif Yağ	Ağır Yağ	NaF/Al ₂ O ₃ Hafif Yağ	NaF/Al ₂ O ₃ Ağır Yağ	NaF/Al ₂ O ₃ Hafif Yağ	NaF/Al ₂ O ₃ Ağır Yağ	NaF/Al ₂ O ₃ Hafif Yağ	NaF/Al ₂ O ₃ Ağır Yağ
88	4-ethyl-4-methyl-2-Cyclohexen-1-one	C ₉ H ₁₄ O	-	0.6	-	-	-	-	-	-
89	3-Cyclohexen-1-one, 2-isopropyl-5-methyl-	C ₁₀ H ₁₆ O	-	-	-	-	-	-	0.17	-
90	2-Cyclopenten-1-One,5-Ethyl-4,4-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	-	-	-	-	0.81	-	-	-
91	15-Crown-5	C ₁₀ H ₂₀ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	2.02
92	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-2-(1,3 pentadienyl)-, (E,Z)-1,5-Anhydro-3-O-acetyl-2,4,6-tri-O	C ₁₁ H ₁₄ O	-	0.21	-	-	-	-	-	-
93	-methyl-D-galactitol	C ₁₁ H ₂₀ O ₆	0.38	-	-	-	-	-	-	-
94	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	C ₁₂ H ₂₄ O ₆	1.92	35.69	8.92	48.43	17.15	42.51	12.45	15.58
95	18-Crown-6	C ₁₂ H ₂₄ O ₆	-	-	8.71	-	-	-	-	-
96	1,4,7,10,13,16-hexaoxacycloicosane	C ₁₄ H ₂₈ O ₈	-	-	-	-	-	-	-	6.01
97	Tricyclo[6.3.0.0(2,6)]undecan-10-one,3-[(2-methoxyethoxy)methoxy]-2-methyl-	C ₁₆ H ₂₆ O ₄	4.62	4.78	-	-	6.29	-	-	7.31
98	Tricyclo[6.3.0.0(1,5)]undecan-10-one,4-[(2-methoxyethoxy)methoxy]-5-methyl-	C ₁₆ H ₂₆ O ₄	-	-	6.09	-	-	-	-	-
99	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	C ₂₆ H ₅₀ O ₁₂	0.25	-	5.43	11.56	2.43	21.13	3.46	-
Alifatikler										
100	propanoic acid	C ₃ H ₆ O ₂	1.4	-	0.69	-	-	-	1.25	-
101	[(methylsilyl)methyl](silylmethyl) silane	C ₃ H ₇ Si ₃	-	-	-	-	-	0.31	-	-
102	silane, methylenebis[methyl-	C ₃ H ₈ Si ₂	-	-	-	-	-	-	-	4.52
103	Pentanoic acid, 4-oxo-	C ₅ H ₈ O ₃	0.27	-	-	-	-	-	-	-
104	Levulinic acid	C ₅ H ₈ O ₃	-	-	0.30	-	-	-	-	-
105	Butanedioic acid, monomethyl ester	C ₅ H ₈ O ₄	-	-	-	-	-	-	0.26	-
106	Pentanoic acid, 2-methyl-4-oxo-	C ₆ H ₁₀ O ₃	-	-	0.14	-	-	-	-	-
107	PropanoicAcid,2-Methyl-, Ethylester	C ₆ H ₁₂ O ₂	-	-	-	-	0.31	-	-	-
108	Pentanoic acid, 3-methyl-2-hydroxy-2-methyl-4-	C ₆ H ₁₂ O ₂	-	-	-	-	-	-	0.20	-
109	pentanone(di acetone)	C ₆ H ₁₂ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	0.37
110	2-Pentanone,4-Hydroxy-4-Methyl-	C ₆ H ₁₂ O ₂	-	0.69	-	-	-	-	-	-
111	4-Methyl-2,3-Hexadiene	C ₇ H ₁₂	-	-	1.65	-	1.28	-	-	-

Çizelge 4.2. 325 °C-30 dk. denemelerinde elde edilen biyo-yaglarda bulunan kimyasal bileşikler(devam)

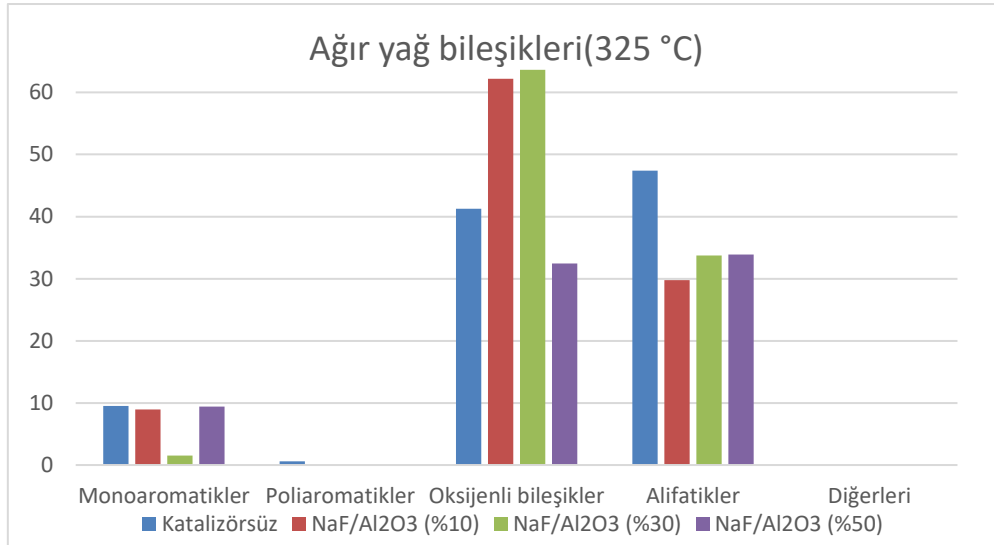
No	Bileşiğin adı	Formülü	Katalizörsüz		%10'luk NaF/Al ₂ O ₃		%30'luk NaF/Al ₂ O ₃		%50'lik NaF/Al ₂ O ₃	
			Hafif Yağ	Ağır Yağ	Hafif Yağ	Ağır Yağ	Hafif Yağ	Ağır Yağ	f Hafif Yağ	Ağır Yağ
112	Acetic acid, pentyl ester	C ₇ H ₁₄ O ₂	0.83	-	-	-	-	-	-	-
113	2-[2-[2-[2-[2-[2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethanol	C ₈ H ₁₈ O ₄ S	1.72	13.41	-	-	3.24	-	2.39	-
114	Cinnoline, 2-Oxide	C ₈ H ₆ N ₂ O	-	3.25	-	-	-	-	-	-
115	3-Heptyne, 2,2-dimethyl-	C ₉ H ₁₈ O	1.22	-	-	-	-	-	-	-
116	Benzene,1-ethynyl-2-(methylthio)-	C ₉ H ₈ S	-	1.8	-	-	-	-	-	-
117	3,7-Benzofurandiol,2,3-dihydro-2,2-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	-	1.62	-	-	-	-	-	-
118	Ethanol,2,2'-oxybis-, dipropionate	C ₁₀ H ₁₈ O ₅	-	-	-	-	0.24	-	-	-
119	1H-Indole, 5,6,7-trimethyl-	C ₁₁ H ₁₃ N	-	1.44	-	-	-	-	-	-
120	2,4-Hexadienedioicacid,3-methyl-4-propyl-, dimethyl ester, (Z,E)-ButanedioicAcid,Bis(2-Methylpropyl) Ester	C ₁₂ H ₁₈ O ₄	-	-	-	-	-	-	-	0.92
121	n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	-	13.45	-	27.15	-	33.43	-	-
122	Octaethylene glycol	C ₁₆ H ₃₄ O ₉	-	8.5	2.24	2.02	5.51	-	4.13	28.07
123	Hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	-	0.35	-	-	-	-	-	-
124	1,4-Eicosanediol	C ₂₀ H ₄₂ O ₂	-	-	-	-	-	-	2.20	-
125	9-Tricosene, (Z)-	C ₂₃ H ₄₆	-	0.77	-	-	-	-	-	-
126	n-Tetracosanol-1	C ₂₄ H ₅₀ O	-	-	-	0.60	-	-	-	-
127	Butanoic acid, docosyl ester	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	-	2.13	-	-	-	-	-	-
Diğerleri										
129	Thiazole,4-(1,1-Dimethylethyl)-	C ₇ H ₁₁ NS	-	-	0.66	-	-	-	-	-
130	1h-Pyrrole,2,3,4,5-Tetramethyl-	C ₈ H ₁₃ N	0.22	-	-	-	0.15	-	-	-
131	Cyclohexene, 1,2-dimethyl-	C ₈ H ₁₄	-	-	-	-	0.3	-	0.32	-
132	1,3-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₆	-	-	-	-	6.44	-	-	-
133	Cyclohexane,1-Methyl-2-(Methylene-d2)	C ₁₀ H ₁₈	0.27	-	-	-	-	-	-	-
134	1-Isopropenyl-4-Methylenecyclohexane	C ₁₀ H ₁₈	-	-	-	-	-	-	-	0.97

Çizelge 4.2’de 325°C-30 dk denemelerinde elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarına göre sıvı ürünlerde toplamda 134 farklı kimyasal bileşik tespit edilmiştir. Bu bileşikler farklı özellik ve yapıdadırlar. Elde edilen bileşiklerin yapıları hakkında daha iyi bir değerlendirme için bu bileşikler Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de monoaromatik, poliaromatik, oksijenli ve diğerleri olarak sınıflandırılmıştır.



Şekil 4.21. 325 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörlü ve katalizörsüz denemelerden elde edilen hafif yağdaki temel bileşikler.

Şekil 4.21’de görüldüğü üzere 325 °C-30 dk denemesinde elde edilen hafif biyo-yagda katalizörler farklı grup bileşiklerin oluşumunu desteklemiştir. Grafik incelendiğinde en yüksek oranda monoaramotik bileşik katalizörsüz denemelerde ve %50’lik NaF/Al₂O₃ katalizörü varlığında elde edilmiştir. Bu denemelerde poliaromatik bileşik tespit edilememiştir. Oksijenli bileşik grubuna bakıldığında ise katalizörlerin oksijenli bileşik oluşumunu destekledikleri tespit edilmiştir. Yine alifatik bileşik grupları incelendiğinde en etkili katalizörlerin %30’luk NaF/Al₂O₃ ve %50’lik NaF/Al₂O₃ katalizörler olduğu söylenebilir.



Şekil 4.22. 325 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörlü ve katalizörsüz denemelerinden elde edilen ağır yağdaki temel bileşikler.

Şekil 4.22’de 325 °C sıcaklık ve 30 dk. reaksiyon süreli deneme sonunda elde edilen ağır biyo-yag içerisindeki bileşikler gruplandırılmıştır. Hafif biyoyag ve ağır biyoyag içerisinde farklı oranda farklı grup bileşiklerin olması beklenen bir durumdur. Şekil 4.21 ve Şekil 4.22 incelendiğinde daha açık görülmektedir. Ağır biyoyag içerisinde monoaromatik oluşumu en yüksek oranda katalizörsüz, %10 luk ve %50 lik denemelerde elde edilmiştir. Poliaromatik bileşikler ise çok az oranda katalizörsüz denemelerde tespit edilmiştir. Oksijenli bileşiklerin oluşumu en fazla %10’luk NaF/Al₂O₃ ve %30’luk NaF/Al₂O₃ katalizör varlığında olurken en az %50’lik NaF/Al₂O₃ denemede oluşmuştur. Alifatik bileşikler incelendiğinde katalizörsüz denemede en yüksek oranda ardından %50’lik NaF/Al₂O₃ ve %30’luk NaF/Al₂O₃, ve %10’luk NaF/Al₂O₃ denemelerde elde edilmiştir.

Çizelge 4.3. 350 °C-30 dk. denemelerinde elde edilen biyo-yaglarda bulunan kimyasal bileşikler

No	Bileşğin adı	Formülü	Katalizörsüz		%10'luk		%30'luk		%50'lik	
			Hafif Yağ	Ağır Yağ	NaF/Al ₂ O ₃		NaF/Al ₂ O ₃		NaF/Al ₂ O ₃	
					Hafif Yağ	Ağır Yağ	Hafif Yağ	Ağır Yağ	Hafif Yağ	Ağır Yağ
Monoaromatikler										
1	3-Pyridinol	C ₅ H ₅ NO	2.10	-	2.31	-	1.85	-	1.64	2.18
2	Phenol	C ₆ H ₆ O	1.95	-	2.31	-	2.14	-	1.50	2.36
3	Benzene-1,4-dio	C ₆ H ₆ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	4.28
4	1,2-Benzenediol	C ₆ H ₆ O ₂	9.48	-	9.05	-	-	-	6.34	10.79
5	Brenzkatechin	C ₆ H ₆ O ₂	-	-	-	-	9.53	-	-	-
6	2(1H)-Pyridinone, 3-methyl-	C ₆ H ₇ NO	-	-	0.66	-	-	-	-	-

Çizelge 4.3. 350 °C-30 dk. denemelerinde elde edilen biyo-yaglarda bulunan kimyasal bileşikler(devam)

No	Birleşğin adı	Formülü	Katalizörsüz		%10'luk NaF/Al ₂ O ₃		%30'luk NaF/Al ₂ O ₃		%50'luk NaF/Al ₂ O ₃	
			Hafif Yağ	Ağır Yağ	Hafif Yağ	Ağır Yağ	Hafif Yağ	Ağır Yağ	Hafif Yağ	Ağır Yağ
7	Phenol, 3-Amino-	C ₆ H ₇ NO	0.52	-	-	-	-	-	-	-
8	2-Ethyl-3-Hydroxypyridine	C ₆ H ₇ NO	0.28	-	0.34	-	0.31	-	-	-
9	Benzaldehyde, 2,4-dihydroxy-	C ₇ H ₆ O ₃	-	-	12.24	-	-	-	-	-
10	Ethanone, 1-[2-(methylthio)-5-pyrimidinyl]-	C ₇ H ₈ N ₂ OS	-	-	0.84	-	-	-	-	-
11	m-Cresol	C ₇ H ₈ O	0.65	-	1.24	-	-	-	-	1.56
12	p-Cresol	C ₇ H ₈ O	0.55	-	-	-	1.29	-	0.98	-
13	Guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	2.78	1.25	5.05	-	3.98	-	4.56	4.83
14	1,2-Benzenediol, 4-methyl-	C ₇ H ₈ O ₂	7.03	-	-	-	6.85	-	-	7.58
15	1,4-Benzenediol, 2-methyl-	C ₇ H ₈ O ₂	7.05	-	-	-	-	-	-	4.00
16	Phenol, 2-methoxy-	C ₇ H ₈ O ₂	-	-	-	-	-	0.28	-	1.35
17	1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	C ₇ H ₈ O ₃	2.77	-	0.77	-	0.75	-	4.32	0.73
18	Benzene, (methylsulfinyl)-	C ₇ H ₈ OS	-	-	0.55	-	-	-	-	-
19	Benzene,1-nitro-4-(2-nitroethenyl)-	C ₈ H ₆ N ₂ O ₄	-	-	-	-	3.99	-	-	-
20	1,2-Benzenedicarboxylic acid	C ₈ H ₆ O ₄	-	-	-	-	4.44	-	-	-
21	Ethanone,1-(3-hydroxyphenyl)-	C ₈ H ₈ O ₂	7.04	-	-	-	-	-	-	7.47
22	Resorcinol Monoacetate	C ₈ H ₈ O ₃	0.20	-	-	-	0.16	-	-	-
23	Resorcinol Monoacetate	C ₈ H ₈ O ₃	-	-	-	-	0.16	-	-	-
24	3-Hydroxy-4-methoxybenzoic acid	C ₈ H ₈ O ₄	-	-	-	-	0.47	-	-	-
25	4-Fluoro-2-methylanizole	C ₈ H ₉ FO	-	-	1.90	-	-	-	-	-
26	4-Fluoro-3-methylanizole	C ₈ H ₉ FO	-	-	-	-	2.20	-	-	2.08
27	Benzene,1-methoxy-3-methyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.44	-	-	-	-	-	-	-
28	Phenol, 4-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.56	-	-	-	-	-	-	-
29	Phenol, 2,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.14	0.43	-	-	0.12	-	0.13	0.17
30	Phenylethyl Alcohol	C ₈ H ₁₀ O	-	-	-	-	0.51	-	-	-
31	Phenol, 2-Ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	0.27	-	-	0.39	-	0.30	-
32	Phenol, 3-Ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	-	-	-	0.07	-	0.11	-
33	Phenol, 3,4-Dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	-	-	-	0.08	-	-	0.29
34	Benzeneethanol	C ₈ H ₁₀ O	-	-	-	-	-	-	-	0.61
35	1-Hydroxy-2-Methoxy-4-Methylbenzene	C ₈ H ₁₀ O ₂	0.87	-	-	-	-	-	-	-
36	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	C ₈ H ₁₀ O ₂	0.74	0.28	-	-	0.96	0.21	0.85	-
37	4,5-Dimethyl-1,3-benzenediol	C ₈ H ₁₀ O ₂	3.46	-	-	-	-	-	-	-
38	1,3-Benzenediol,4,5-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O ₂	-	-	-	-	-	-	7.86	10.44
39	2,6-Dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	0.99	0.57	1.33	-	1.07	0.21	1.85	1.34
40	Benzenemethanol, 3-hydroxy-5-methoxy-	C ₈ H ₁₀ O ₃	1.50	-	-	-	-	-	-	1.36
41	Phenol, 2,6-Dimethoxy-	C ₈ H ₁₀ O ₃	-	-	-	0.42	0.86	-	-	-
42	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	C ₉ H ₈ O	0.35	0.35	-	-	-	-	-	0.44
43	Benzene,2-fluoro-1,3,5-trimethyl-	C ₉ H ₁₁ F	6.24	-	6.74	-	6.91	-	-	-

Çizelge 4.3. 350 °C-30 dk. denemelerinde elde edilen biyo-yaglarda bulunan kimyasal bileşikler(devam)

No	Birleşimin adı	Formülü	Katalizörsüz		%10'luk NaF/Al ₂ O ₃		%30'luk NaF/Al ₂ O ₃		%50'luk NaF/Al ₂ O ₃	
			Hafif Yağ	Ağır Yağ	Hafif Yağ	Ağır Yağ	Hafif Yağ	Ağır Yağ	Hafif Yağ	Ağır Yağ
44	Phenol, 2,4,6-Trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	-	-	7.85	-	-	-	-	-
45	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C ₉ H ₁₂ O ₂	0.69	0.65	0.70	-	0.77	0.51	0.82	0.97
46	Phenol, 4-methoxy-3-(methoxymethyl)-	C ₉ H ₁₂ O ₃	0.39	-	-	-	-	-	-	-
47	1,2,3-Trimethoxybenzene	C ₉ H ₁₂ O ₃	-	0.43	-	0.28	-	-	-	-
48	4-Methoxy-2-methyl-1-(methylthio)benzene	C ₉ H ₁₂ OS	-	-	-	-	-	-	-	0.53
49	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	0.17	-	-	0.31	0.19	0.52	-	0.25
50	1H-Indole, 1,2,3-trimethyl-	C ₁₁ H ₁₃ N	-	-	-	-	-	0.25	-	-
51	Benzene, 1,3-Dimethyl-5-(1-Methylethyl)-	C ₁₁ H ₁₆	-	-	-	-	-	-	-	0.54
52	Pyrazine, 2,5-dimethyl-3-(3-methylbutyl)-	C ₁₁ H ₁₈ N ₂	-	-	0.21	-	-	-	-	-
53	Butylated Hydroxytoluene	C ₁₅ H ₂₄ O	1.00	-	2.15	-	1.12	-	-	2.30
Poliaromatikler										
54	1-Benzyl-3Methylbenzene	C ₁₄ H ₁₄	-	0.57	-	-	-	0.38	-	-
55	Benzene,1ethyl-3-(phenylmethyl)-	C ₁₅ H ₁₆	-	-	-	-	-	0.72	-	-
56	Benzene, 1,1'-propylidenebis-	C ₁₅ H ₁₆	-	-	-	0.95	-	-	-	-
Oksijenli										
57	Acetic Acid	C ₂ H ₄ O ₂	1.73	-	-	-	1.34	-	0.98	-
58	1,3-Dioxolane, 2,2-diethyl-	C ₅ H ₁₀ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	0.21
59	Ethanone, 1-(5-Thiazolyl)-	C ₅ H ₅ NOS	-	-	-	-	0.53	-	-	-
60	2-Cyclopenten-1-one	C ₅ H ₆ O	0.43	-	1.01	-	51.00	-	0.47	0.49
61	Cyclopentanone	C ₅ H ₈ O	0.53	-	-	-	0.70	-	0.37	0.56
62	(R)-(+)-3-Methylcyclopentanone	C ₆ H ₁₀ O	-	-	-	-	0.36	-	0.25	-
63	3-Methyl-2(1h)-pyridinone	C ₆ H ₇ NO	-	-	-	-	0.52	-	-	0.54
64	2-Cyclopenten-1-One,2-Methyl-	C ₆ H ₈ O	1.37	-	1.81	-	2.03	-	1.57	1.78
65	2-Cyclopenten-1-one,3-methyl-	C ₆ H ₈ O	1.24	-	1.57	-	1.46	-	1.55	1.28
66	2-Cyclopenten-1-One,2-Hydroxy-3-Methyl-	C ₆ H ₈ O ₂	0.48	-	-	-	-	-	-	-
67	2-cyclopenten-1-One,2-Hydroxy-3-Methyl-	C ₆ H ₈ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	0.58
68	2-Cyclopenten-1-one,2,3-dimethyl-	C ₇ H ₁₀ O	6.81	-	6.83	-	6.67	-	5.78	6.18
69	3-ethyl-2-Cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	1.46	-	3.26	-	-	-	-	2.40
70	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-	C ₇ H ₁₀ O	-	-	-	-	1.73	-	2.40	-
71	2-Hydroxy-3,5-Dimethyl-2-Cyclopenten-1-One	C ₇ H ₁₀ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	1.01
72	2-Methyl-1-Acetylcyclopent-1-Ene	C ₈ H ₁₂ O	-	-	2.10	-	-	-	-	-
73	2-Cyclopenten-1-one,2,3,4-trimethyl-	C ₈ H ₁₂ O	-	-	-	-	0.56	-	0.38	-

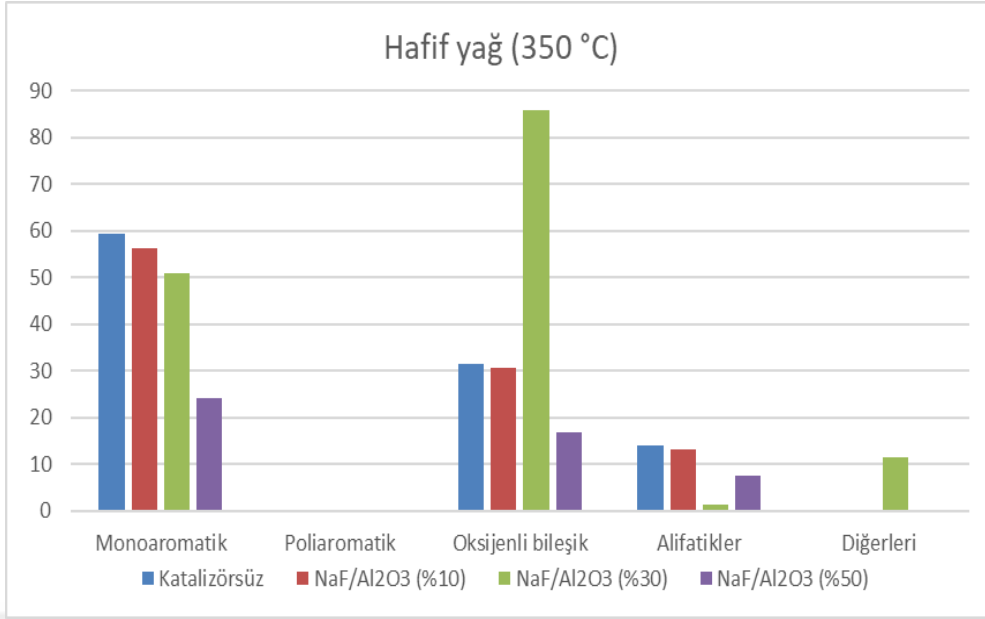
Çizelge 4.3. 350 °C-30 dk. denemelerinde elde edilen biyo-yaglarda bulunan kimyasal bileşikler(devam)

No	Birleşğin adı	Formülü	Katalizörsüz		%10'luk NaF/Al ₂ O ₃		%30'luk NaF/Al ₂ O ₃		%50'lik NaF/Al ₂ O ₃	
			Hafif Yağ	Ağır Yağ	Hafif Yağ	Ağır Yağ	Hafif Yağ	Ağır Yağ	Hafif Yağ	Ağır Yağ
74	Cyclopentanecarboxaldehyde, 2-meth yl-3-methylene-	C ₈ H ₁₂ O	-	-	-	-	1.33	-	-	-
75	2,3,4-Trimethyl-2-Cyclopenten-1-One	C ₈ H ₁₂ O	-	-	-	-	-	-	-	0.68
76	Cyclohexanone, 3-ethenyl-	C ₈ H ₁₄ O	0.64	-	-	-	-	-	-	-
77	2-Propanone,1-cyclohexylidene-	C ₉ H ₁₄ O	-	-	-	-	1.16	-	-	-
78	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	C ₁₂ H ₂₄ O ₆	11.35	-	6.79	33.25	9.25	35.66	-	6.27
79	3-Buten-2-one,4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-, (E)-	C ₁₃ H ₁₉ ClO	-	-	-	-	3.63	-	-	-
80	Tricyclo[6.3.0.0(2,6)]undecan-10-one, 3-[(2-methoxyethoxy) methoxy]-2-methyl-	C ₁₆ H ₂₆ O ₄	5.54	4.61	5.47	-	3.43	-	-	2.58
81	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	C ₂₆ H ₅₀ O ₁₂	-	-	1.67	26.61	-	4.51	3.23	-
Alifatikler										
82	3,3,3-Trichloro-2-Hydroxypropanohy Drazide	C ₃ H ₅ Cl ₃ N ₂ O ₂	-	-	-	0.29	-	-	-	-
83	Propanoic Acid	C ₃ H ₆ O ₂	-	-	0.83	-	0.66	-	1.25	0.69
84	Butanoic Acid, 3-Methyl-	C ₅ H ₁₀ O ₂	1.10	-	-	-	0.23	-	-	-
85	Pentanoic acid	C ₅ H ₁₀ O ₂	1.23	-	-	-	-	-	-	-
86	PropanoicAcid,2-Methyl-, Ethylester	C ₆ H ₁₂ O ₂	-	-	0.25	-	-	-	-	-
87	4-Methyl-2,3-Hexadiene	C ₇ H ₁₂	-	-	-	-	-	-	-	1.29
88	2,3-Hexadiene, 2-methyl-	C ₇ H ₁₂	-	-	1.94	-	-	-	-	-
89	2,4-Hexadiene, 2,5-dimethyl-	C ₈ H ₁₄	-	-	-	-	0.46	-	-	-
90	4-Octyne	C ₈ H ₁₄	-	-	-	-	-	0.36	-	-
91	2,4-Hexadiene,2,3-Dimethyl-, (Z)-	C ₈ H ₁₄	-	-	-	-	-	-	-	0.67
92	2-[2-[2-[2-[2-[2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy] ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethanol	C ₈ H ₁₈ O ₄ S	2.36	15.41	2.97	-	-	4.42	2.51	-
93	(3E,5E)-2,7-Dimethyl-3,5-Octadiene	C ₁₀ H ₁₈	-	-	-	-	-	-	-	0.76
94	3,6,9,12-tetraoxatetradecane-1,14-diol	C ₁₀ H ₂₂ O ₆	-	-	-	0.15	-	-	-	-
95	n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	-	12.21	-	21.34	-	26.26	-	-

Çizelge 4.3. 350 °C-30 dk. denemelerinde elde edilen biyo-yaglarda bulunan kimyasal bileşikler(devam)

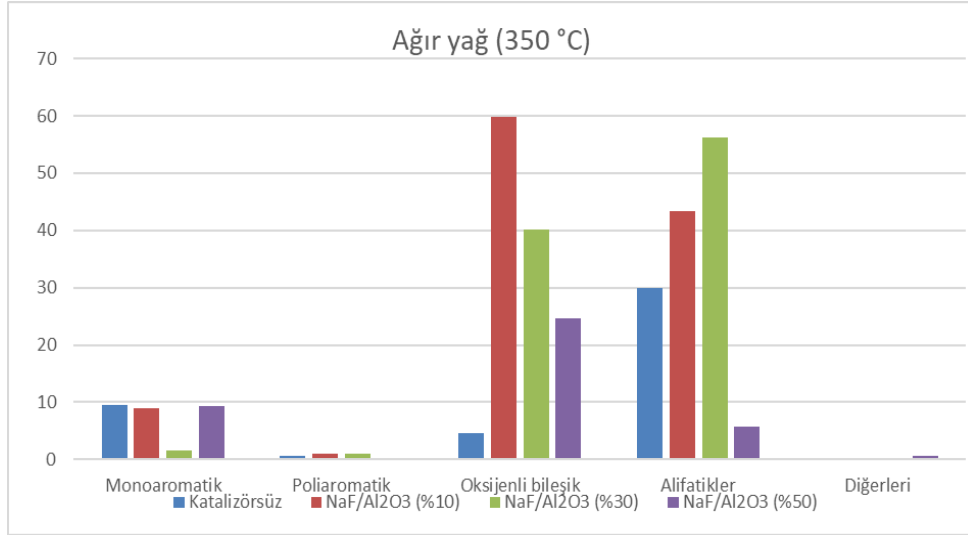
No	Birleşimin adı	Formülü	Katalizörsüz		%10'luk NaF/Al ₂ O ₃		%30'luk NaF/Al ₂ O ₃		%50'lik NaF/Al ₂ O ₃	
			Hafif Yağ	Ağır Yağ	Hafif Yağ	Ağır Yağ	Hafif Yağ	Ağır Yağ	Hafif Yağ	Ağır Yağ
96	Octaethylene glycol	C ₁₆ H ₃₄ O ₉	9.25	2.35	7.30	21.66	-	23.65	5.15	2.31
97	Succinicacid, 2,4-dimethylpent-3yl heptyl ester	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	0.22	-	-	-	-	-	-	-
98	Hexaethyleneglycol monododecyl ether	C ₂₄ H ₅₀ O ₇	-	-	-	-	-	1.23	-	-
99	Octaethyleneglycol monododecyl ether	C ₂₈ H ₅₈ O ₉	-	-	-	-	-	0.29	-	-
Diğerleri										
100	Germacyclopent-3-ene,1,1-dimethyl-	C ₆ H ₁₂ Ge	-	-	-	-	-	0.21	-	-
101	(1'-Butenyl)Thiophene	C ₈ H ₁₀ S	-	-	-	-	10.86	-	-	-
102	1H-Pyrrole,2,3,4,5-Tetramethyl-	C ₈ H ₁₃ N	-	-	-	-	-	-	-	0.32
103	Cyclohexene, 1,2-dimethyl-	C ₈ H ₁₄	0.27	-	-	-	-	-	0.35	-
104	1-Methylcycloheptene	C ₈ H ₁₄	-	-	-	-	-	-	-	0.33
105	Bicyclo[3.3.1]nonane	C ₉ H ₁₆	-	-	-	-	0.72	-	-	-

350 °C-30 dk denemelerinde elde edilen sıvı ürünlerde toplamda 105 farklı kimyasal bileşik tespit edilmiştir. Bu bileşikler farklı özellik ve yapıdadırlar. Bileşikler Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de monoaromatik, poliaromatik, oksijenli ve diğerleri olarak sınıflandırılmıştır.



Şekil 4.23. 350 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörlü ve katalizörsüz denemelerden elde edilen hafif yağdaki temel bileşikler.

Şekil 4.23’de hafif yağ içerisinde yer alan bileşik grupları görülmektedir. Monoaromatik bileşik oranları incelendiğinde katalizörlerin monoaromatik bileşik oluşumunu baskıladığı, oksijenli bileşik oluşumunda ise %30’luk NaF/Al₂O₃ katalizörün çok etkin olduğu görülmektedir. Alifatik bileşik oranları birbirine yakın olmakla beraber sadece %30’luk NaF/Al₂O₃ katalizörde en küçük değerdedir. Yine bu sınıflama dışında kalan bileşiklerin oluşumunda %30’luk NaF/Al₂O₃ katalizör etkindir.



Şekil 4.24. 350 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörlü ve katalizörsüz denemelerden elde edilen ağır yağdaki temel bileşikler.

Şekil 4.24’de ağır biyoyağ içerisinde mevcut bileşik gruplarında daha farklı katalizör davranışları görülmektedir. Monoaromatik bileşiklerinde %30’luk NaF/Al₂O₃ katalizör dışındaki denemelerde birbirine yakın oran görülmektedir. Poliaromatik bileşiklerin oranı çok azdır. Bu bileşiklerin oluşumunda katalizör denemeleri dikkate alınırsa %10’luk NaF/Al₂O₃ ve 30’luk NaF/Al₂O₃ katalizörlerin etkin olduğu söylenebilir. Oksijenli bileşik oluşumunda ise katalizörler diğer denemelerde olduğu gibi çok etkindirler. Sırasıyla en etkin katalizörlerin %10’luk NaF/Al₂O₃, %30’luk NaF/Al₂O₃ ve %50’lik NaF/Al₂O₃ olduğu söylenebilir. Alifatik bileşikleride %10’luk NaF/Al₂O₃ ve %30’luk NaF/Al₂O₃ katalizörler daha etkilidir.

GC-MS sonuçlarına dayanarak hidrotermal sıvılaştırma sürecinde 325 °C ve 350 °C’de katalizörsüz ve ağırlıkça %10’luk NaF/Al₂O₃, %30’luk NaF/Al₂O₃ ve %50’lik NaF/Al₂O₃ katalizörleri kullanılarak elde edilen hafif biyo yağ ve ağır biyo yağ içeriğindeki bileşiklerde çok sayıda (C) Karbon, (H) Hidrojen, (O) Oksijen, (N) Azot, (F) Flor, (S) Kükürt içeren bileşik bulunmaktadır. Crambe Orientalis bitkisinin hidrotermal sıvılaştırma prosesinde elde edilen ağır ve hafif biyo-yagların içerisinde 2-28 (C₂-C₂₈) karbonlu bileşikler tespit edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin büyük bölümünde (O) oksijen ve (N) azot mevcuttur. Elde edilen hafif ve ağır biyo-yaglar içerisinde yer alan bileşiklerden 325 °C ve 350 °C sıcaklıklarda en yüksek karbon sayısına sahip bileşikler sırasıyla C₂₆H₅₂O₂ ve C₂₈H₅₈O₉’dir. En düşük karbon sayısına sahip bileşikler her iki sıcaklık da C₂H₄O₂’dir.

Elementel analiz

Hidrotermal sıvılaştırma prosesi 325 °C sıcaklık, 30-60 dk. reaksiyon süreli ve 350 °C sıcaklık, 30 dk. reaksiyon süreli denemelerden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizi sonuçları sırasıyla Çizelge 4.4-6'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. 325 °C-30 dk. denemelerinde elde edilen sıvı ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları

325 °C	Katalizörsüz		%10'luk NaF/Al ₂ O ₃		%30'luk NaF/Al ₂ O ₃		%50'lik NaF/Al ₂ O ₃	
	HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV
C	62.59	66.88	63.46	60.11	61.35	65.98	62.64	57.27
H	7.38	7.91	7.81	6.71	6.93	7.92	6.71	7.04
N	1.17	1.56	1.18	1.37	1.39	1.43	1.21	1.19
O	28.86	23.66	27.55	31.81	30.33	24.67	29.45	34.51
H/C molar oran	1.41	1.41	1.47	1.33	1.35	1.43	1.28	1.46
O/C molar oran	0.35	0.27	0.33	0.40	0.37	0.28	0.35	0.45
Üst ısı değeri MJ/kg	26.62	29.77	27.78	24.28	25.29	29.31	25.56	23.31

Çizelge 4.4'de 325 °C'de elde edilen sıvı ürünlerin ve katı kalıntının elemental analiz sonuçları ve üst ısı değeri görülmektedir. 325 °C'de hafif biyo-yag için en yüksek karbon oranı değeri sırası ile %10'luk NaF/Al₂O₃ katalizörü (63.46), %50'lik NaF/Al₂O₃ katalizörü (62.64), katalizörsüz deneme (62.59) ve %30'luk NaF/Al₂O₃ katalizörü (61.35) ile elde edilmiştir. Ağır biyo-yag için en yüksek karbon oranı değeri sırası ile katalizörsüz (66.88), %30'luk NaF/Al₂O₃ katalizörü (65.98), %10'luk NaF/Al₂O₃ katalizörü (60.11) ve %50 lik NaF/Al₂O₃ katalizörü (57.27) ile elde edilmiştir.

Çizelge 4.5. 325 °C-60 dk. denemelerinde elde edilen sıvı ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları

325 °C	Katalizörsüz		%10'luk NaF/Al ₂ O ₃		%30'luk NaF/Al ₂ O ₃		%50'lik NaF/Al ₂ O ₃	
	HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV
C	61.46	69.68	62.82	67.19	63.09	66.87	61.93	63.80
H	7.81	7.72	6.74	7.53	6.92	7.46	6.45	7.22
N	0.99	1.78	1.17	1.47	1.22	1.41	1.35	1.47
O	29.74	20.82	29.27	23.82	28.77	24.26	30.27	27.51
H/C molar oran	1.51	1.32	1.28	1.33	1.31	1.33	1.24	1.35
O/C molar oran	0.36	0.22	0.35	0.27	0.34	0.27	0.37	0.32
Üst ısı değeri MJ/kg	26.70	30.96	25.70	29.30	26.15	29.02	24.80	27.05

Çizelge 4.5'de 325 °C'de ve 60 dk. denemelerinde elde edilen sıvı ürünlerin ve katı kalıntının elemental analiz sonuçları ve üst ısı değeri görülmektedir. 325 °C'de hafif biyo-yag için en yüksek karbon oranı değeri sırası ile %30'luk NaF/Al₂O₃ katalizörü (63.09),

%10'luk NaF/Al₂O₃ katalizörü (62.82), %50'luk NaF/Al₂O₃ katalizörü (61.93) ve katalizörsüz deneme (61.46) ile elde edilmiştir. Ağır biyo-yag için en yüksek karbon oranı değerleri sırası ile katalizörsüz (69.68), %10'luk NaF/Al₂O₃ katalizörü (67.19), %30'luk NaF/Al₂O₃ katalizörü (66.87) ve %50'luk NaF/Al₂O₃ katalizörü (63.80) ile elde edilmiştir.

Hammadde olan Crambe Orientalisin elementel analiz sonuçlarına göre üst ısı değeri 13.89 Mjkg⁻¹ bulunmuştur. Çizelge 4.4'de elde edilen sıvı ürünlerin ve katı kalıntının elementel analiz sonuçları ve enerji değerleri görülmektedir. 325 °C'de 30 ve 60 dk. beklemeli katalizörsüz ve katalizörlü denemelerinde elde edilen tüm sıvı ürünlerin üst ısı değeri hammaddenin üst ısı değerinden daha yüksektir. Reaksiyon sıcaklığının 325 °C reaksiyon süresinin 30 ve 60 dakika olduğu denemelerin elementel analiz sonuçları karşılaştırıldığında genel olarak 60 dakika denemelerinde elde edilen sıvı ürünlerin enerji değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Enerji değeri daha yüksek olan denemeler için oksijenin ortamdaki daha etkin bir şekilde uzaklaştırıldığı söylenebilir. Artan reaksiyon süresi oksijenin uzaklaştırıldığı reaksiyon mekanizmasının daha etkin olmasını sağlamıştır. Bazı analizlerde 30 dakika denemesinin enerji değeri daha yüksek çıkmıştır. Bu denemeler içinde reaksiyon şartlarının katı oluşumunu desteklediği söylenebilir.

Çizelge 4.6. 350 °C-30 dk. denemelerinde elde edilen sıvı ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları

350 °C	Katalizörsüz		%10'luk NaF/Al ₂ O ₃		%30'luk NaF/Al ₂ O ₃		%50'luk NaF/Al ₂ O ₃	
	HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV
C	62.57	63.40	61.96	67.53	62.42	67.36	62.34	80.97
H	6.42	6.99	6.53	7.06	6.71	7.58	6.63	8.19
N	1.52	1.44	1.44	1.57	1.38	1.56	1.38	2.12
O	29.50	28.18	30.08	23.84	29.49	23.51	29.65	8.72
H/C molar oran	1.22	1.31	1.25	1.25	1.28	1.34	1.27	1.21
O/C molar oran	0.35	0.33	0.36	0.27	0.35	0.26	0.36	0.08
Isıl değer MJ/kg	25.12	26.46	24.96	28.73	25.48	29.49	25.31	37.64

Çizelge 4.6'da 350 °C'de ve 30 dk reaksiyon süreli denemelerde elde edilen sıvı ürünlerin elemental analiz sonuçları ve üst ısı değerleri görülmektedir. 350 °C'de hafif biyo-yag için en yüksek karbon oranı değerleri sırası ile katalizörsüz deneme (62.57), %30'luk NaF/Al₂O₃ katalizörü (62.42), %50'luk NaF/Al₂O₃ katalizörü (62.34) ve %10'luk NaF/Al₂O₃ katalizörü (61.96) ile elde edilmiştir. Ağır biyo-yag için en yüksek karbon oranı değerleri sırası ile %50'luk NaF/Al₂O₃ katalizörü (80.97), %10'luk NaF/Al₂O₃ katalizörü (67.53), %30'luk NaF/Al₂O₃ katalizörü (67.36) ve katalizörsüz (63.40) ile elde edilmiştir.

Çizelge 4.7. 325 °C-30 dk. kütlece %10, %25 ve %50'lik katalizörlü denemelerde sıvı ve katı ürünlerin elementel analiz sonuçları

Kütlece %10						
325 °C	%10'luk NaF/Al ₂ O ₃		%30'luk NaF/Al ₂ O ₃		%50'lik NaF/Al ₂ O ₃	
	HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV
C	62.99	63.37	62.50	59.64	61.63	66.42
H	6.30	6.91	6.54	6.96	6.31	7.40
N	1.25	1.48	1.18	1.25	1.28	1.43
O	29.46	28.24	29.78	32.15	30.79	24.75
H/C molar oran	1.19	1.30	1.25	1.39	1.22	1.33
O/C molar oran	0.35	0.33	0.36	0.40	0.38	0.28
Üst ısı değeri MJ/kg	25.09	26.32	25.22	24.42	24.40	28.69
Kütlece %25						
C	63.46	60.11	61.35	65.98	62.64	57.27
H	7.81	6.71	6.93	7.92	6.71	7.04
N	1.18	1.37	1.39	1.43	1.21	1.19
O	27.55	31.81	30.33	24.67	29.45	34.51
H/C molar oran	1.47	1.33	1.35	1.43	1.28	1.46
O/C molar oran	0.33	0.40	0.37	0.28	0.35	0.45
Üst ısı değeri MJ/kg	27.78	24.28	25.29	29.31	25.56	23.31
Kütlece %50						
C	62.90	61.67	62.62	61.87	61.77	59.54
H	6.71	7.40	6.57	7.22	6.51	6.80
N	1.313	1.47	1.27	1.30	1.42	1.26
O	29.07	29.47	29.54	29.62	30.30	32.40
H/C molar oran	1.27	1.43	1.25	1.39	1.26	1.36
O/C molar oran	0.35	0.36	0.35	0.36	0.37	0.41
Üst ısı değeri MJ/kg	25.73	26.23	25.35	26.00	24.82	24.12

Çizelge 4.7'de 325 °C'de ve 30 dk reaksiyon süreli kütlece %10, %25 ve %50 oranlarındaki denemelerde elde edilen sıvı ürünlerin ve katı kalıntının elemental analiz sonuçları ve ısı değeri görülmektedir. 325 °C'de %10'luk NaF/Al₂O₃ katalizörünün hafif biyo-yag için en yüksek karbon oranı değeri sırası ile kütlece %25 oranda (63.46), %10 oranda (62.99) ve kütlece %50 oranda (62.90) ile elde edilmiştir. 325 °C'de %30'luk NaF/Al₂O₃ katalizörünün hafif biyo-yag için en yüksek karbon oranı değeri sırası ile kütlece %50 oranda (62.62), kütlece %10 oranda (62.50) ve kütlece %25 oranda (61.35) ile elde edilmiştir. 325°C'de

%50'lik NaF/Al₂O₃ katalizörünün hafif biyo-yag için en yüksek karbon oranı değerleri sırası ile küttelece %25 oranda (62.64), küttelece %50 oranda (61.77) ve küttelece %10 oranda (61.63) olarak elde edilmiştir.

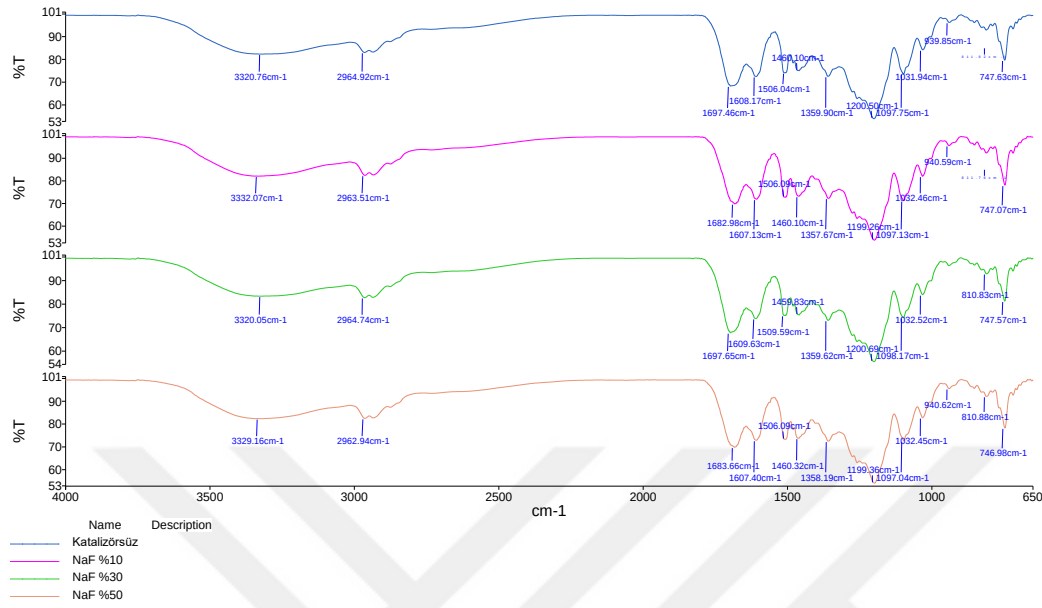
Ağır biyo-yag için en yüksek karbon oranı değerleri sırası ile 325 °C'de %10'luk NaF/Al₂O₃ katalizörünün hafif biyo-yag için en yüksek karbon oranı değerleri sırası ile küttelece %10 oranda (63.37), küttelece %50 oranda (61.67) ve %25 oranda (60.11) ile elde edilmiştir. 325 °C'de %30'luk NaF/Al₂O₃ katalizörünün hafif biyo-yag için en yüksek karbon oranı değerleri sırası ile küttelece %25 oranda (65.98), küttelece %50 oranda (61.87), küttelece %10 oranda (59.64) ile elde edilmiştir. 325°C'de %50'lik NaF/Al₂O₃ katalizörünün hafif biyo-yag için en yüksek karbon oranı değerleri sırası ile küttelece %10 oranda (66.42), küttelece %50 oranda (59.54) ve küttelece %25 oranda (57.27) olarak elde edilmiştir.

Hammadde olan Crambe Orientalis'in enerji değeri 13.89 Mjkg⁻¹ bulunmuştur. Çizelge 4.7'de elde edilen sıvı ürünlerin ve katı kalıntının elementel analiz sonuçları ve üst ısııl değerleri görölmektedir. 325 °C'de ve küttelece %10, %25, %50'lik katalizörlü denemelerinde elde edilen tüm sıvı ve katı ürünlerin üst ısııl değeri hammaddenin üst ısııl değerinden daha yüksek olduğu görölmektedir.

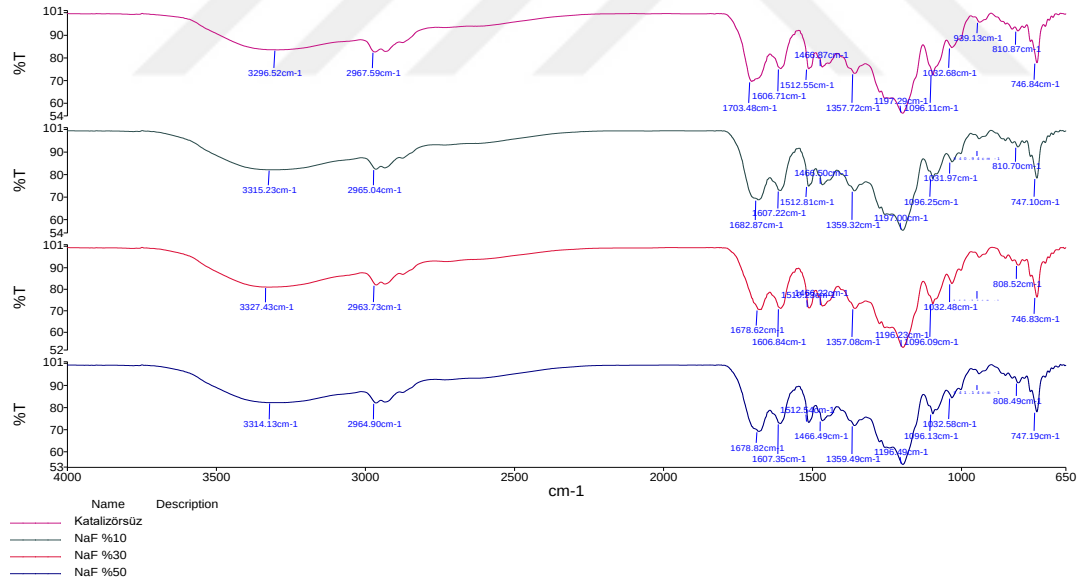
FT-IR analiz sonuçları

Şekil 4.25-34'de Crambe Orientalis bitkisinin 325 °C ve 350 °C'de hidrotermal işlem sonucu elde edilen hafif biyo-yag, ağır biyo-yag ve katı ürünün FT-IR spektrumları gösterilmiştir. Crambe Orientalis FT-IR spektrumunda göröldüğü gibi, katalizörsüz ve %10'luk NaF/Al₂O₃, %30'luk NaF/Al₂O₃, %50'lik NaF/Al₂O₃ katalizörleri varlığında elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumları benzerlik göstermektedir. Bu durum ürünlerin aynı fonksiyonel gruba sahip olması ile açıklanabilir. Hammadde ve biyo-yagların spektrumlarında 3300-3400 cm⁻¹ aralığında O-H gerilme titreşimlerine ait karakteristik pikler görölmektedir. Piklerin geniş durumda olması yapıdaki hidrojen bağlarını işaret eder. 2870-2960 cm⁻¹ aralığında gözlenen pikler alifatik CH₃ ve CH₂'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 aldehitlerin varlığını gösterir. 1500-1600 cm⁻¹ aralığında gelen pikler aromatik C=C fonksiyonel grubunun varlığını göstermektedir. Biyo-çarlarda gözlenen bu pik, hidrotermal sıvılaştırmadaki aromatik çekirdeğin yapısı ile açıklanabilir. 650-900 cm⁻¹'de gelen pikler ise aromatik yapıdaki C-H titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. FT-IR spektrumlarından biyo-çarlardaki aromatikliğin daha fazla olduğu anlaşılmaktadır (Durak, 2016). Bu sonuç elementel analizi ile hesaplanan H/C oranıyla

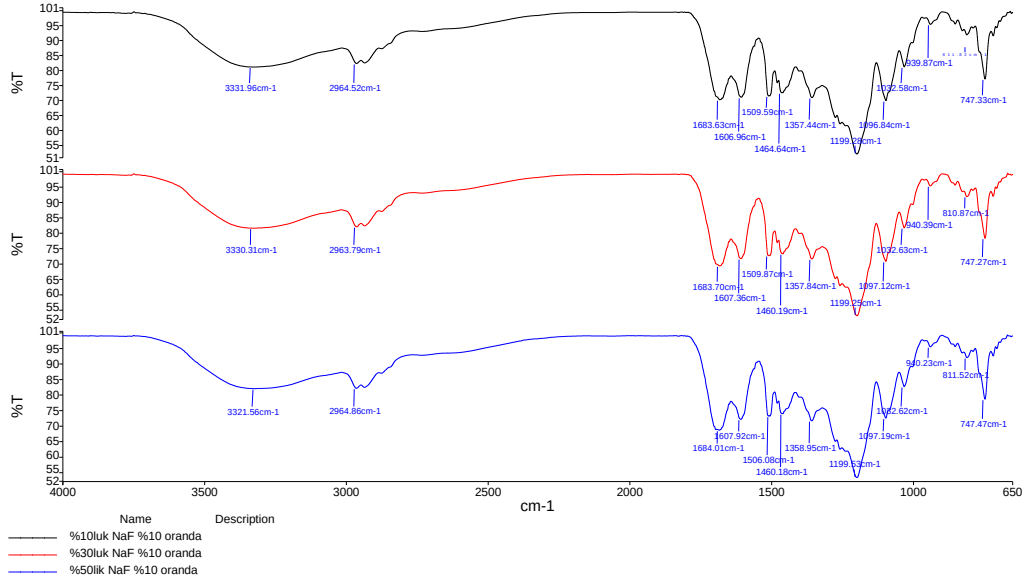
desteklenmiştir. Ayrıca biyo-yagların FT-IR karakterizasyonu ile elde edilen sonuçlar GC-MS analizi ile uyum içersindedir.



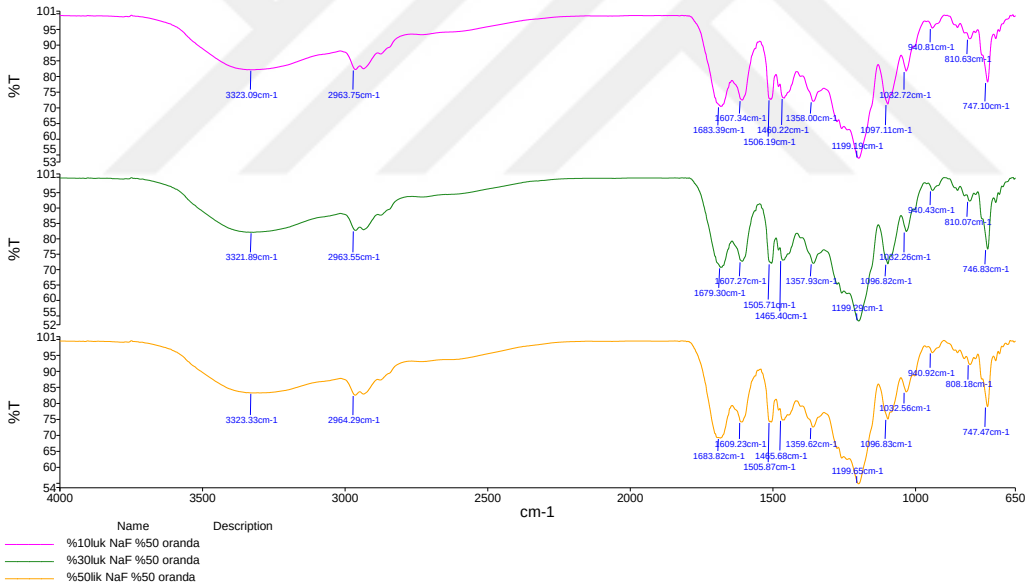
Şekil 4.25. Hafif biyoyağ 325 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörsüz ve %10'luk NaF/Al₂O₃, %30'luk NaF/Al₂O₃, %50'lik NaF/Al₂O₃ katalizörlerinin FT-IR spektrumları.



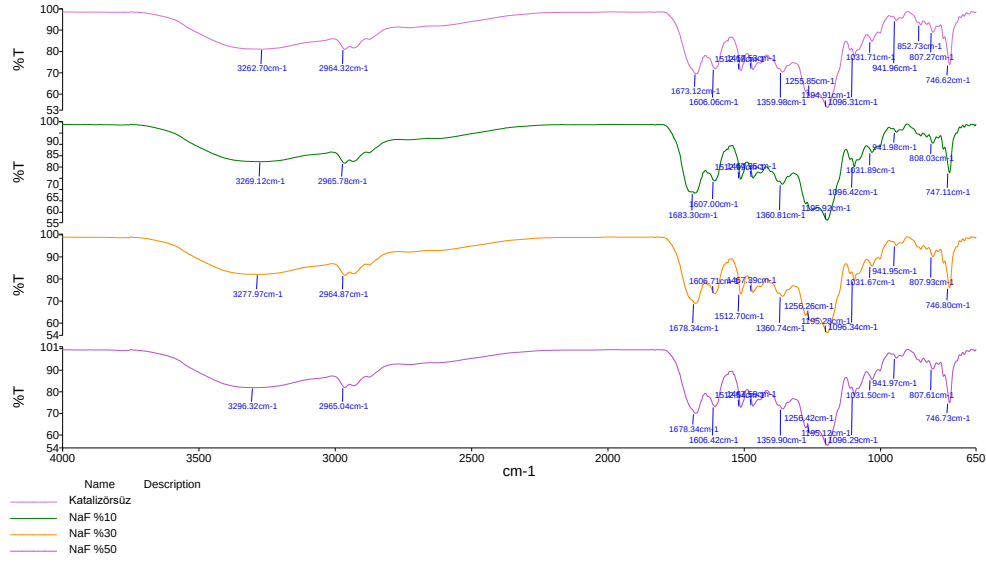
Şekil 4.26. Hafif biyoyağ 325 °C 60 dk. reaksiyon süreli katalizörsüz ve %10'luk NaF/Al₂O₃, %30'luk NaF/Al₂O₃, %50'lik NaF/Al₂O₃ katalizörlerinin FT-IR spektrumları.



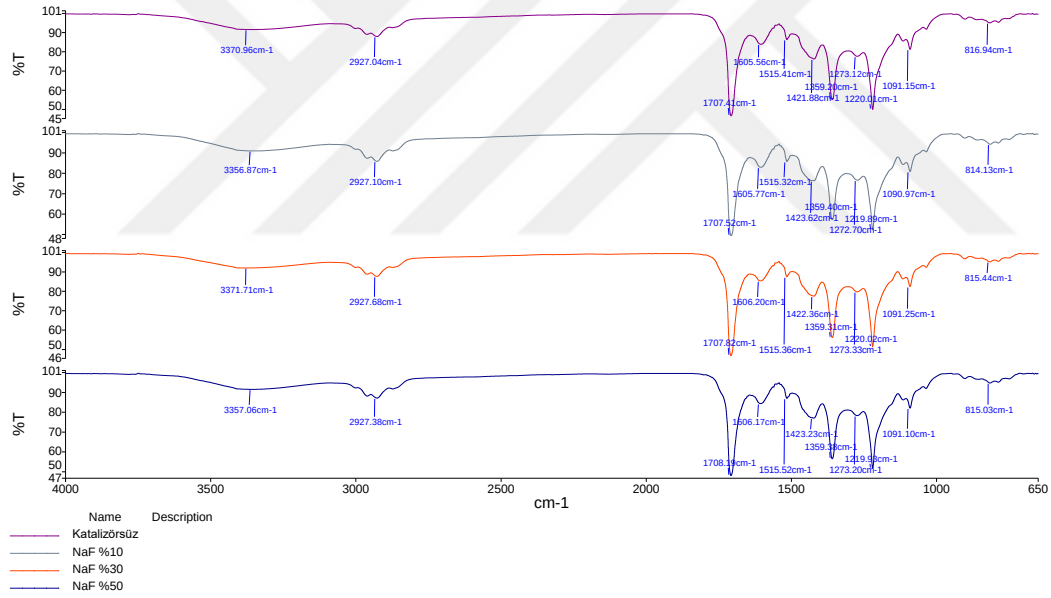
Şekil 4.27. Hafif biyoyağ 325 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörsüz ve kütlece %10 oranında %10'luk $\text{NaF}/\text{Al}_2\text{O}_3$, %30'luk $\text{NaF}/\text{Al}_2\text{O}_3$, %50'lik $\text{NaF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin FT-IR spektrumları.



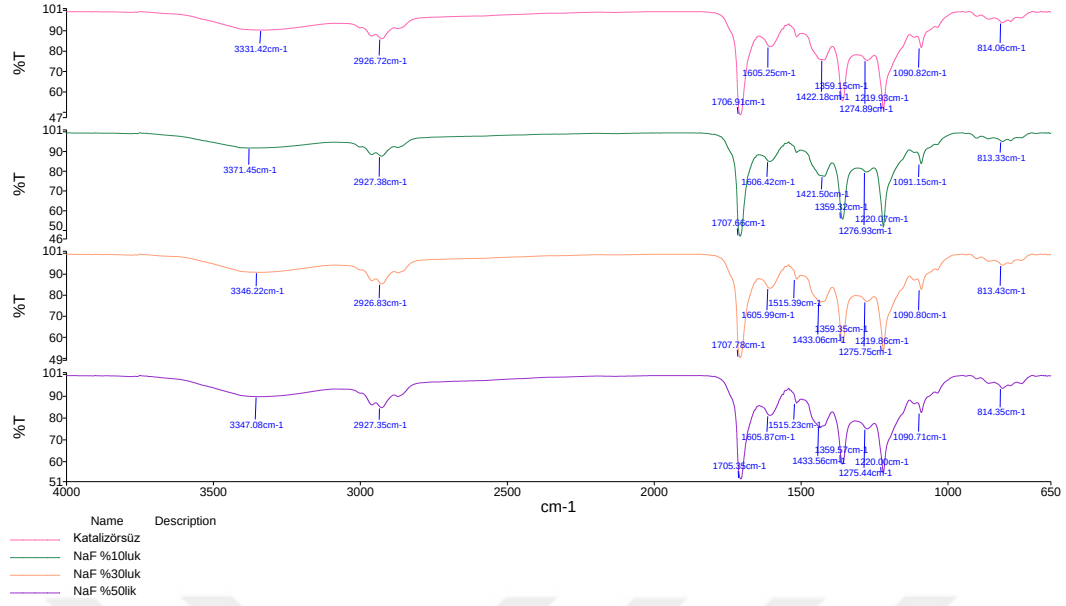
Şekil 4.28. Hafif biyoyağ 325 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörsüz ve kütlece %50 oranında %10'luk $\text{NaF}/\text{Al}_2\text{O}_3$, %30'luk $\text{NaF}/\text{Al}_2\text{O}_3$, %50'lik $\text{NaF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin FT-IR spektrumları.



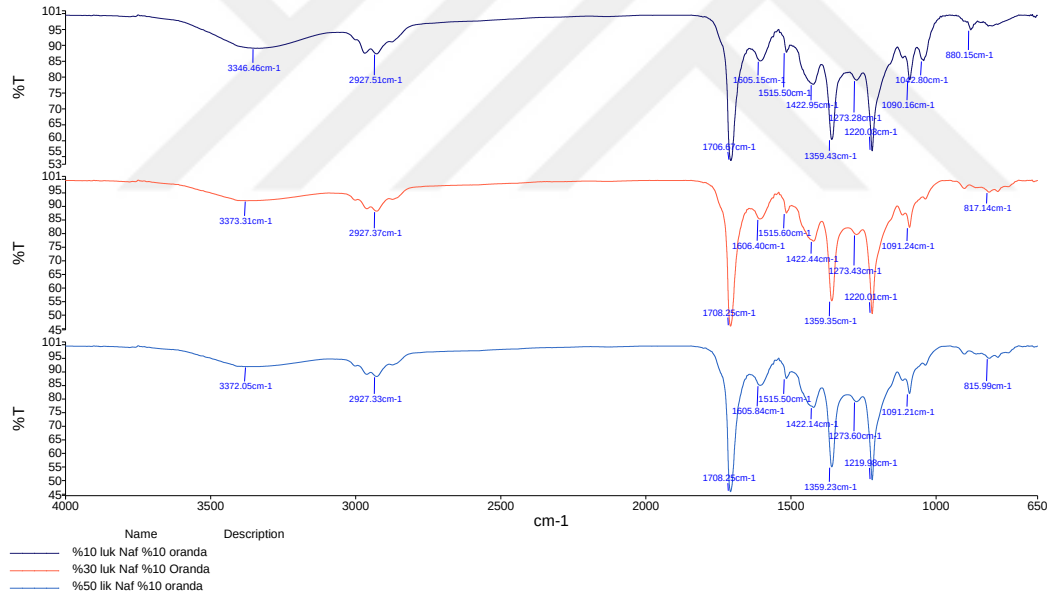
Şekil 4.29. Hafif biyoyağ 350 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörsüz ve %10'luk NaF/Al₂O₃, %30'luk NaF/Al₂O₃, %50'lik NaF/Al₂O₃ katalizörlerinin FT-IR spektrumları.



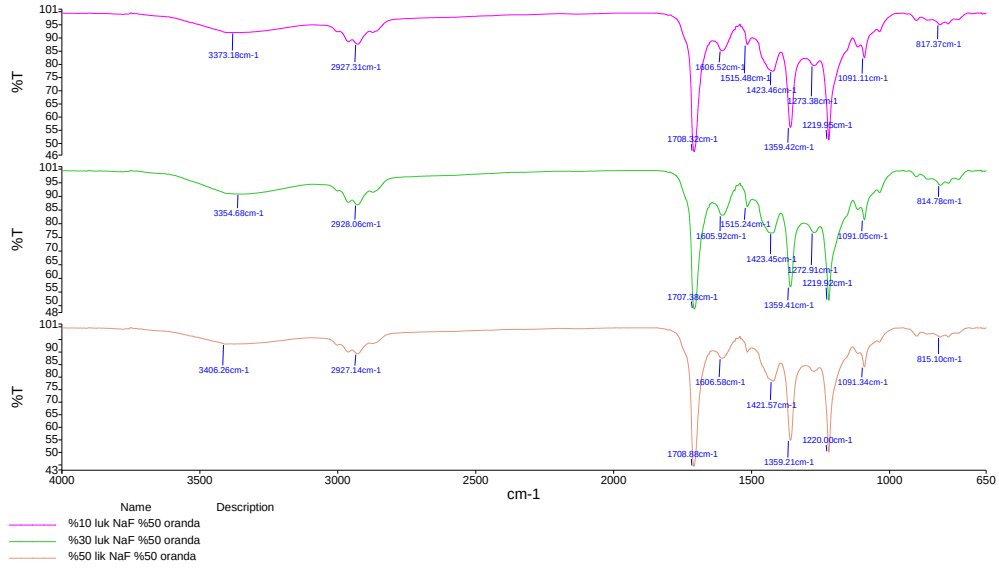
Şekil 4.30. Ağır biyoyağ 325 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörsüz ve %10'luk NaF/Al₂O₃, %30'luk NaF/Al₂O₃, %50'lik NaF/Al₂O₃ katalizörlerinin FT-IR spektrumları.



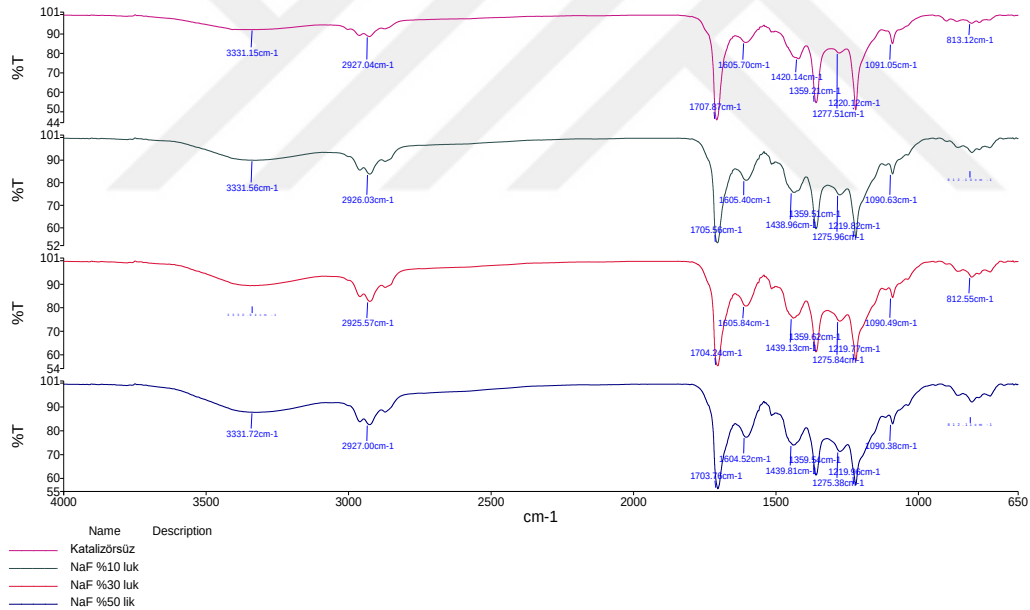
Şekil 4.31. Ağır biyoyağ 325 °C 60 dk. reaksiyon süreli katalizörsüz ve %10'luk NaF/Al₂O₃, %30'luk NaF/Al₂O₃, %50'lik NaF/Al₂O₃ katalizörlerinin FT-IR spektrumları.



Şekil 4.32. Ağır biyoyağ 325 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörsüz ve kütlece %10 oranında %10'luk NaF/Al₂O₃, %30'luk NaF/Al₂O₃, %50'lik NaF/Al₂O₃ katalizörlerinin FT-IR spektrumları.



Şekil 4.33. Ağır biyoyağ 325 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörsüz ve kütlece %50 oranında %10'luk NaF/Al₂O₃, %30'luk NaF/Al₂O₃, %50'lik NaF/Al₂O₃ katalizörlerinin FT-IR spektrumları.

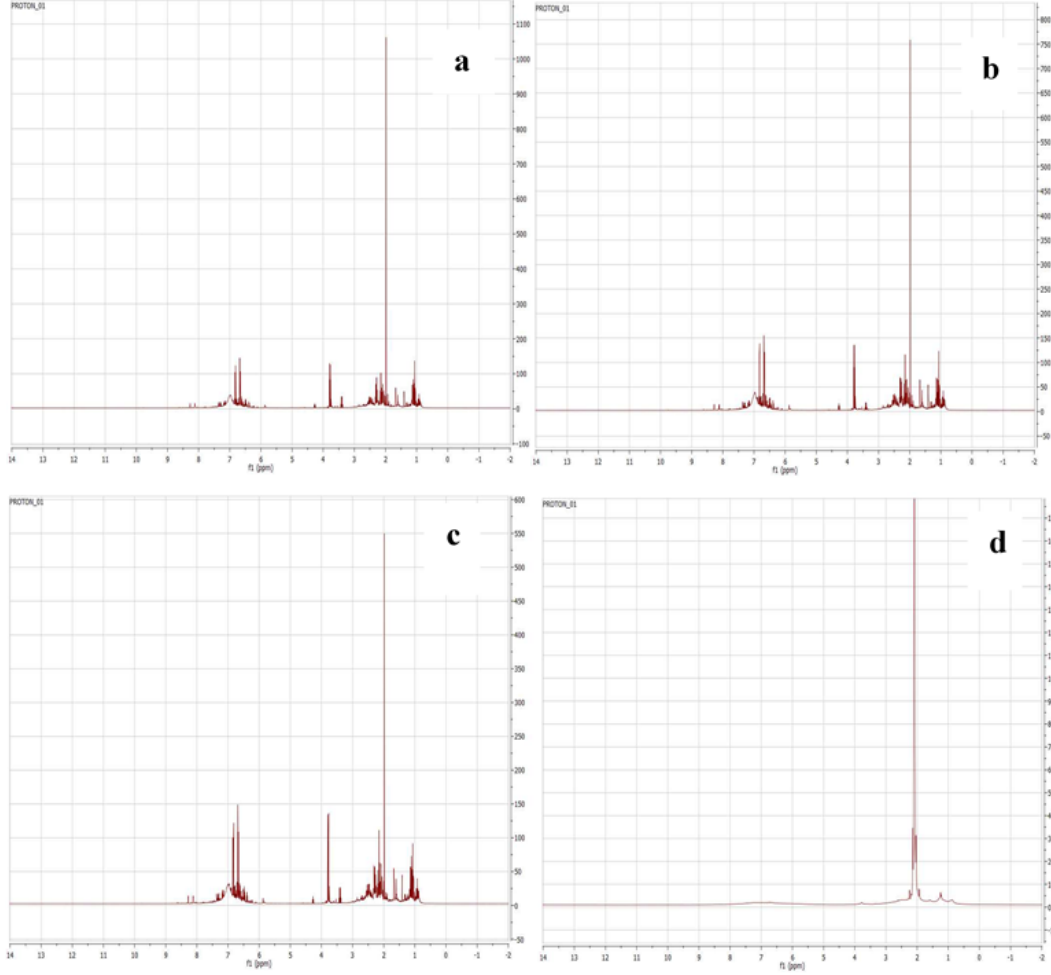


Şekil 4.34. Ağır biyoyağ 350 °C 30 dk. reaksiyon süreli katalizörsüz ve %10'luk NaF/Al₂O₃, %30'luk NaF/Al₂O₃, %50'lik NaF/Al₂O₃ katalizörlerinin FT-IR spektrumları.

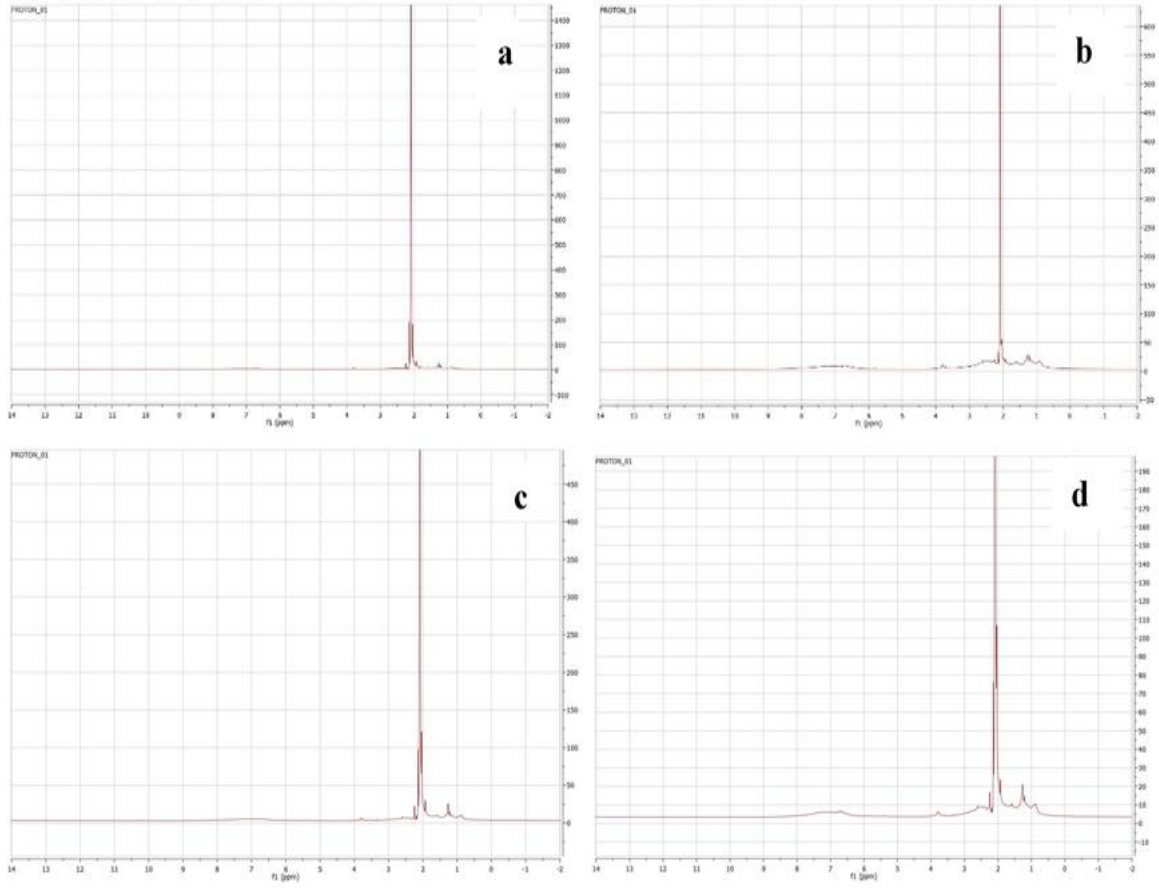
¹H NMR analiz sonuçları

350 °C'de 30 dk. reaksiyon süreli hidrotermal sıvılaştırma işlemi sonrası elde edilen hafif ve ağır biyo-yagların ¹H NMR Analiz tabloları Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da verilmiştir. Spektrumlarda gözlenen 6.2-8.1 ppm aralığındaki pik noktaları 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 pikler tipik aldehit pikidir (Durak ve ark., 2019).



Şekil 4.35. Hafif biyoyağ 350 °C 30 dk. reaksiyon süreli ^1H NMR spektrumları a) katalizörsüz b) %10'luk $\text{NaF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ c) %30'luk $\text{NaF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ d) %50'luk $\text{NaF}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

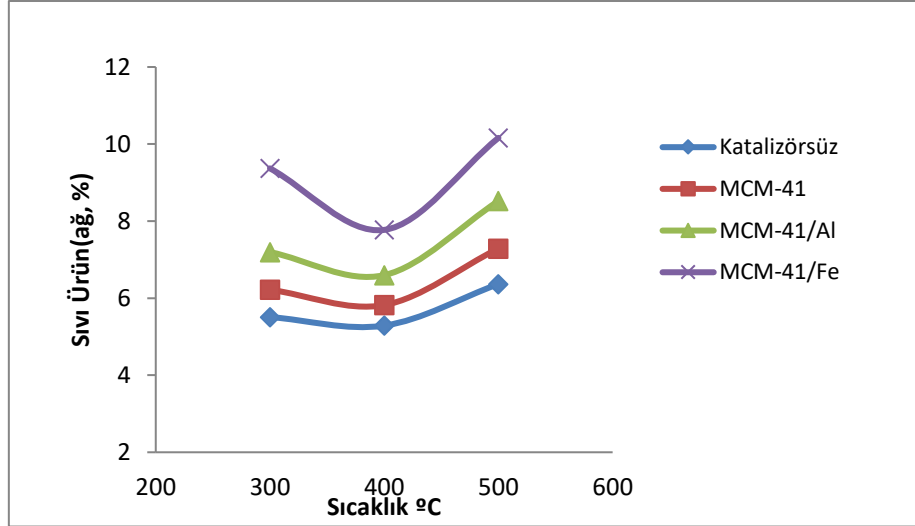


Şekil 4.36. Ağır biyoyağ 350 °C 30 dk. reaksiyon süreli ^1H NMR spektrumları a) katalizörsüz b) %10'luk NaF/ Al_2O_3 c) %30'luk NaF/ Al_2O_3 d) %50'lik NaF/ Al_2O_3 .

4.6. Piroliz Dönüşüm Çalışmaları Sonucunda Elde Edilen Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu

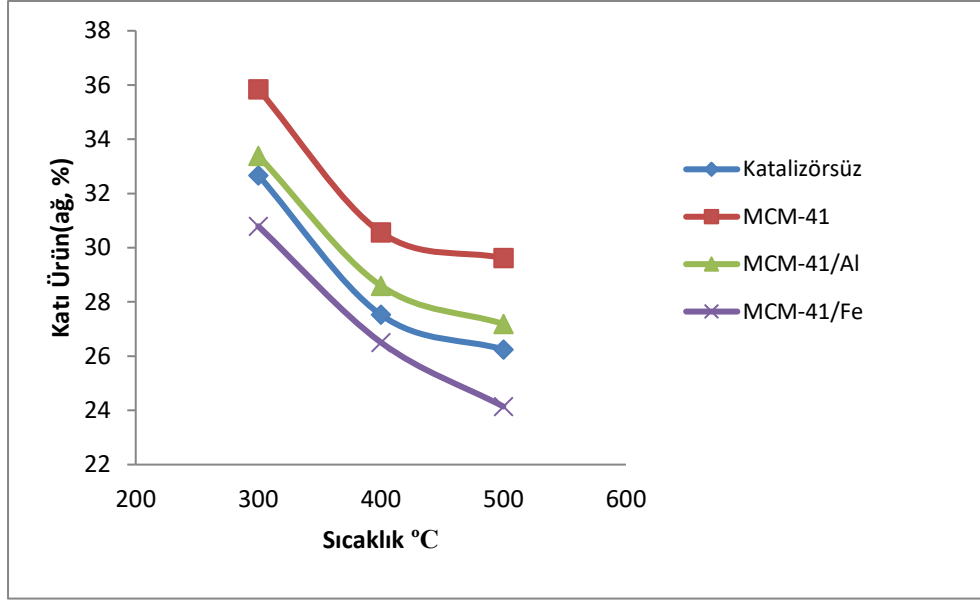
Sıcaklık ve katalizör oranının elde edilen ürünler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla denemeler sonunda elde edilen değerler 4.37-40'da verilmiştir.

4.6.1. Dönüşüm üzerine sıcaklık etkisi



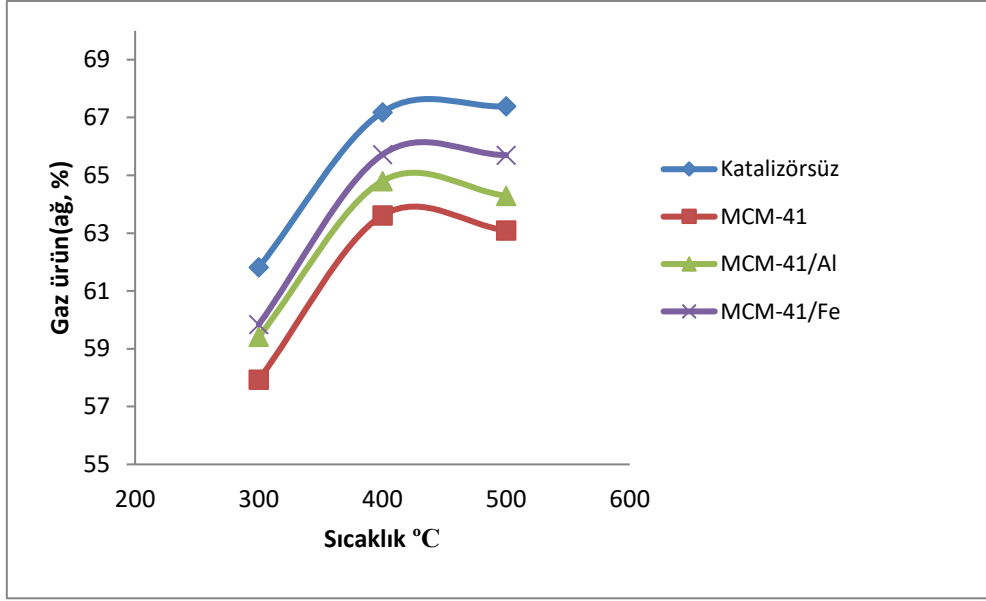
Şekil 4.37. Crambe orientalisin piroliz sonucu oluşan sıvı ürün verimi üzerine sıcaklık ve katalizörün etkisi.

Şekil 4.37’de sıcaklığın piroliz sıvı ürün verimi üzerine etkisi görülmektedir. Pirolizde biyokütle sıcaklık etkisi ile inert ortamda daha küçük moleküllere ve bileşiklere parçalanmaktadır. Bu parçalanma reaksiyonları katalizör ortamında ve sıcaklığın değiştiği durumlarda farklı oranda farklı bileşik oluşumuna neden olabilmektedirler. Grafikte bu durum daha açık bir şekilde görülmektedir. Tüm denemeler sıcaklıkla benzer davranış göstermişlerdir. Tüm denemelerde 300 °C’den 400 °C’ye artış ile ürün veriminde MCM-41/Fe katalizörü haricinde düşük bir eğimle azalma olmuştur. MCM-41/Fe katalizöründe ise keskin bir eğimle daha yüksek bir azalma gözlenmiştir. Bu durumun sıcaklık artışına paralel gaz ürünlerin oluşumunu destekleyen reaksiyonlardan kaynaklandığı söylenebilir. Daha sonra 400 °C’den 500 °C’ye artışla keskin bir eğimle sıvı ürün verimlerinde artış olmuştur. Hem katalizörsüz hem de MCM-41, MCM-41/Al, MCM-41/Fe katalizörleri ile sıvı ürün oluşumunu destekleyen reaksiyonlar daha baskın olmuştur. Genel olarak bakıldığında denemeler sıvı ürün verimi toplamda %5-10 arasında değişim göstermektedir. En yüksek sıvı ürün verimi 500 °C’de MCM-41/Fe, MCM-41/Al, MCM-41 ve katalizörsüz deneme için sırasıyla %10.16, %8.52, %7.28 ve %6.37 olarak tespit edilmiştir.



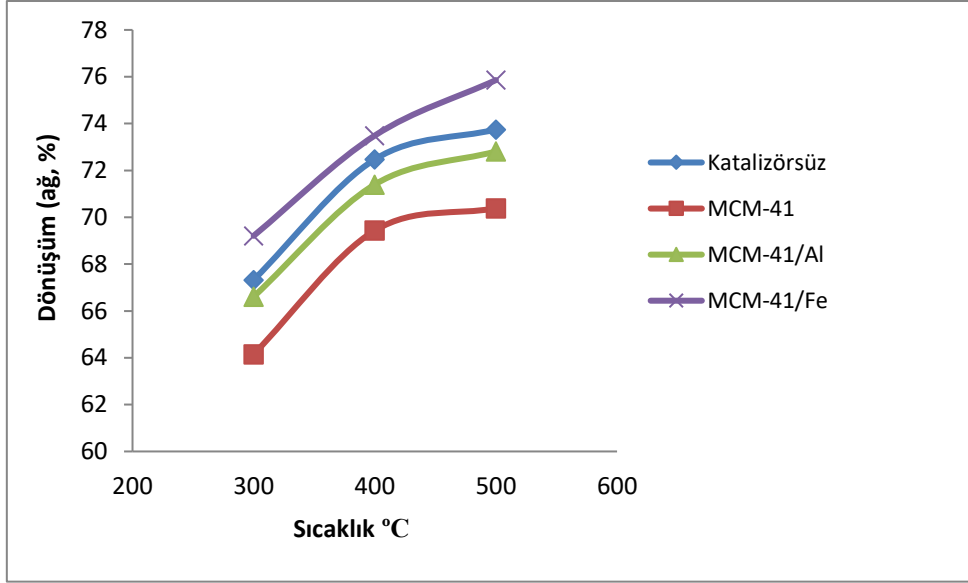
Şekil 4.38. Crambe orientalisin piroliz sonucu oluşan katı ürün verimi üzerine sıcaklık ve katalizörün etkisi.

Şekil 4.38’de sıcaklık katı ürün miktarı arasındaki ilişki görülmektedir. Sıcaklık artışıyla gaz ve sıvı ürün oluşumunun artması buna bağlı olarak katı ürün miktarının azalması beklenen bir durumdur. Sıcaklık 300 °C’den 400 °C’ye artışta katı ürün miktarında hızlı bir azalma görülürken 400 °C’den 500 °C’ye artışta bu azalma daha düşük bir hızda olmuştur. Artan sıcaklık parçalanma ve gazlaşma reaksiyonlarının etkili olmasına neden olmaktadır. Şekil 4.37’de en yüksek sıvı ürün oluşumu MCM-41/Fe katalizörlü denemede elde edilmiştir. Şekil 4.38. incelendiğinde ise aynı katalizörlü denemede en az katı ürünün elde edildiği görülmüştür. Burada önemli olan katı ürün miktarının yanında katı ürünün içeriğidir. Yüksek karbon değerine sahip katı ürünün ayrıca yakıt değerine de sahiptir. En düşük katı ürün 500 °C denemesinde MCM-41/Fe, katalizörsüz, MCM-41/Al ve MCM-41 katalizörü denemeleri için sırasıyla %24.14, %26.29, %27.19 ve %29.62 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.39. Crambe orientalisin piroliz sonucu oluşan gaz ürün verimi üzerine sıcaklık ve katalizör etkisi.

Şekil 4.39’da piroliz prosesindeki gaz ürün verimi ve sıcaklık ilişkisi görülmektedir. Bu durum katı ve sıvı ürünlerin sıcaklık ile olan davranışlarından biraz daha karmaşıktır. Belirli bir sıcaklıktan sonra hem katı hem de sıvı ürün gazlaşma reaksiyonları ile gaz ürünlere dönüşebilmektedir. Bu nedenle elde edilen ürün ile ilgili reaksiyon şartları tanımlanmak istenirse her üç ürün de dikkate alınarak bu şartlar belirlenmelidir. Bu durum grafikte daha açık bir şekilde görülmektedir. Sıcaklık 300 °C’den 400 °C’ye artışta gaz ürün veriminde keskin bir artış olurken 400 °C’den 500 °C’ye artışta ise bazı denemeler için ekşi bir eğimle ya gaz ürün miktarı azalmış ya da yaklaşık olarak sabit kalmıştır. En yüksek gaz ürün verimleri 400 °C ve 500 °C denemelerinde elde edilmiştir. 400 °C’de katalizörsüz, MCM-41/Fe, MCM-41Al ve MCM-41 denemeleri için sırasıyla %67.19, %65.72, %64.80 ve %63.61 değerleri elde edilmiştir. 500 °C’de ise katalizörsüz, MCM-41/Fe, MCM-41Al ve MCM-41 denemeleri için sırasıyla %67.38, %65.70, %64.29 ve %63.09 değerleri elde edilmiştir.

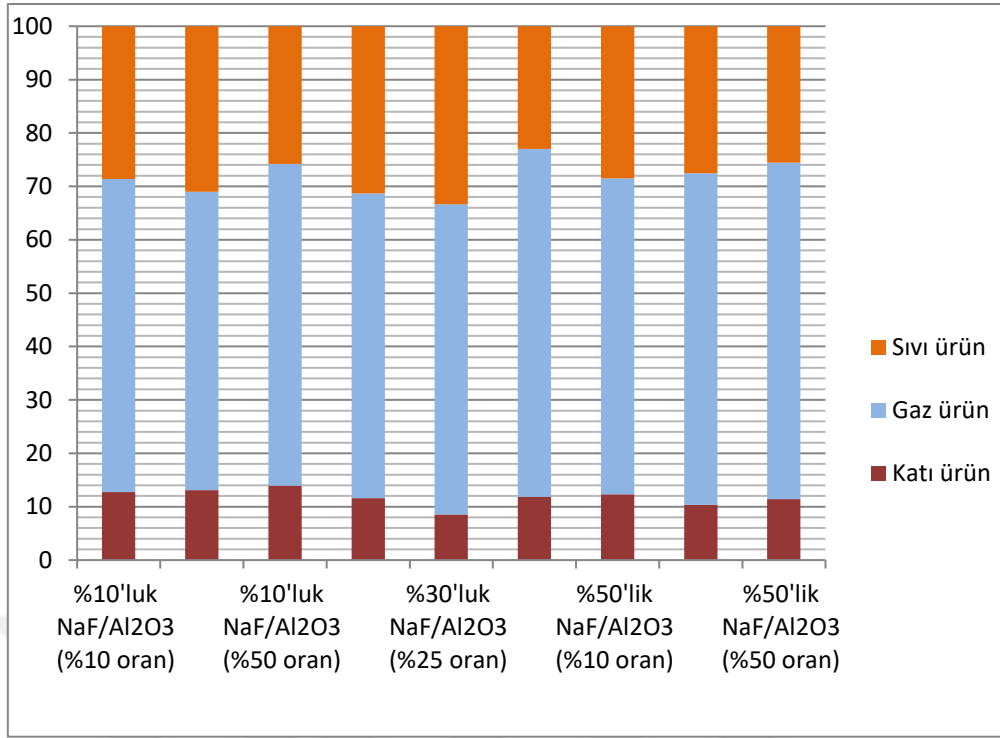


Şekil 4.40. Crambe orientalisin piroliz sonucu oluşan dönüşüm verimi üzerine sıcaklık ve katalizör etkisi.

Şekil 4.40’da dönüşüm oranı üzerine sıcaklık etkisi görülmektedir. Artan sıcaklık ile dönüşüm oranı artmıştır. Bu durum sıcaklık etkisi ile biyokütlenin büyük oranda parçalanma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Sıcaklığın 300 °C’den 400 °C’ye artmasıyla keskin bir eğimle dönüşüm oranında artma olmuştur, 400 °C’den 500 °C’ye artışta ise daha düşük bir oranda artma gözlenmiştir. En yüksek dönüşüm oranı değerleri MCM-41/Fe, katalizörsüz, MCM-41/Al, MCM-41 denemeleri için sırasıyla %75.86, %73.75, %72.81 ve %70.38 olarak bulunmuştur.

4.6.2. Dönüşüm üzerine katalizör oranı etkisi

Katalizör, piroliz prosesinde elde edilen ürünlerin verim ve kalitesi üzerinde etkili bir parametredir. Bu nedenle kullanılacak katalizörün miktarının bilinmesi de önemli hale gelmektedir. Bu amaçla ürün verimi üzerine katalizör oranı etkisini incelemek için sıcaklık 400 °C’de sabit tutulmuştur. Katalizör oranı için %5, %10 ve %25 değerleri kullanılmıştır. Denemeler sonunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.41’de verilmiştir.



Şekil 4.41. Katalizör miktarının Crambe orientalisin piroliz dönüşüm üzerine etkileri.

Şekil 4.41 incelendiğinde her bir katalizör oran değişimine farklı etki etmiştir. Bu nedenle katalizör oranı sonuçlarını her bir katalizör için kendi içerisinde değerlendirmek daha doğru olacaktır. En yüksek sıvı ürün verimi MCM-41 katalizör denemesinde kütlece %25 oranında %5.82, MCM-41/Al katalizör denemesinde kütlece %5 oranında %6.76 ve MCM-41/Fe katalizör denemesinde kütlece %25 oranında %10.79 olarak tespit edilmiştir.

4.6.3. Piroliz çalışmaları sonucunda elde edilen sıvı ürünün karakterizasyonu

Piroliz çalışmaları sonucunda elde edilen sıvı ürünün karakterizasyonu için GC-MS, FT-IR, ¹H NMR ve elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır. Katı ürün için SEM-EDX ve SEM-EDS analiz yöntemleri kullanılmıştır.

GC-MS analizi

400 ve 500 °C'de katalizörsüz ve katalizörlü piroliz denemeleri sonunda elde edilen sıvı ürünlerin içerik tespiti için GC-MS analizleri yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. 400 °C'de katalizörlü ve katalizörsüz piroliz denemelerinden elde edilen sıvı ürünlerde bulunan kimyasal bileşikler

No	Bileşiğin adı	Formülü	Katalizörsüz Sıvı Ürün	MCM-41 Sıvı Ürün	MCM-41 /Al Sıvı Ürün	MCM-41 /Fe Sıvı Ürün
Monoaromatikler						
1	Phenol	C ₆ H ₆ O	-	-	4.99	2.68
2	Phenol, 3-Amino-	C ₆ H ₇ NO	-	-	0.36	-
3	2 (3H)-Benzothiazolethione	C ₇ H ₅ NS ₂	-	1.72	-	-
4	2-Hydroxy-6-methylpyridine-3-carboxylic acid	C ₇ H ₇ NO ₃	-	-	-	0.14
5	m-Cresol	C ₇ H ₈ O	3.25	3.38	3.59	2.24
6	o-Cresol	C ₇ H ₈ O	3.53	3.76	-	-
7	p-Cresol	C ₇ H ₈ O	-	1.08	1.47	-
8	Guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	3.25	2.60	3.89	1.66
9	Phenol, 2-Ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.63	-	2.30	1.03
10	Phenol, 2-Ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	1.55	-	-	-
11	Phenol, 3,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.67	-	0.68	0.43
12	Phenol, 2,6-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	1.00	-	-
13	Phenol, 2-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	0.69	-	-
14	Phenol, 2,5-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	0.60	-	-
15	Phenol, 2,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	0.59	-	-
16	2-Ethylphenol	C ₈ H ₁₀ O	-	-	1.32	0.47
17	Phenol, 2,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	-	0.47	0.22
18	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	C ₈ H ₁₀ O ₂	1.51	3.27	1.16	1.00
19	2,6-Dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	2.9	3.00	3.37	1.54
20	1,2-Benzenedicarboxylic Acid	C ₈ H ₆ O ₄	-	-	-	4.61
21	Chroman-4-Ol	C ₉ H ₁₀ O	-	0.42	-	-
22	2-Methoxy-4-vinylphenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.86	0.89	1.16	0.50
23	Benzeneacetic Acid, 4-Hydroxy-3-Methoxy-	C ₉ H ₁₀ O ₄	0.82	-	-	0.85
24	Phenol, 2,3,5-trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	-	0.42	0.61	-
25	3,4-Dimethylanisole	C ₉ H ₁₂ O	-	0.40	-	-
26	Phenol, 2,4,6-Trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	-	-	-	0.16
27	Phenol, 4-Ethyl-2-Methoxy-	C ₉ H ₁₂ O ₂	1.3	-	1.87	-
28	1H-Inden-1-One, 2,3-Dihydro-	C ₉ H ₈ O	-	0.53	-	-
29	Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.47	-	0.76	-
30	Isoeugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	2.16	2.21	2.56	1.21
31	4-Ethylphenyl Acetate	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	-	1.98	-	-
32	Phenol,2-Methoxy-4-(1-Propenyl)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	-	0.95	-	-
33	1,5-Dihydroxy-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	-	2.47	-	-
34	4-Methyl-2,5-dimethoxybenzaldehyde	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	-	-	-	1.45
35	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	0.93	0.80	0.90	0.43
36	Benzene,1,2,5-trimethoxy-3-methyl	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	-	1.94	2.09	1.09
37	Phenol,2,6-Dimethoxy-4-(2-Propenyl)-	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	1.72	4.20	6.43	7.05
38	2-Pentanone,1-(2,4,6-trihydroxyphenyl)	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	-	7.38	-	-
39	3,4-Methylenedioxy-amphetamine	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	-	-	-	0.23
40	2,6-Dimethyl-4-Propylphenol	C ₁₁ H ₁₆ O	1.14	-	1.15	-

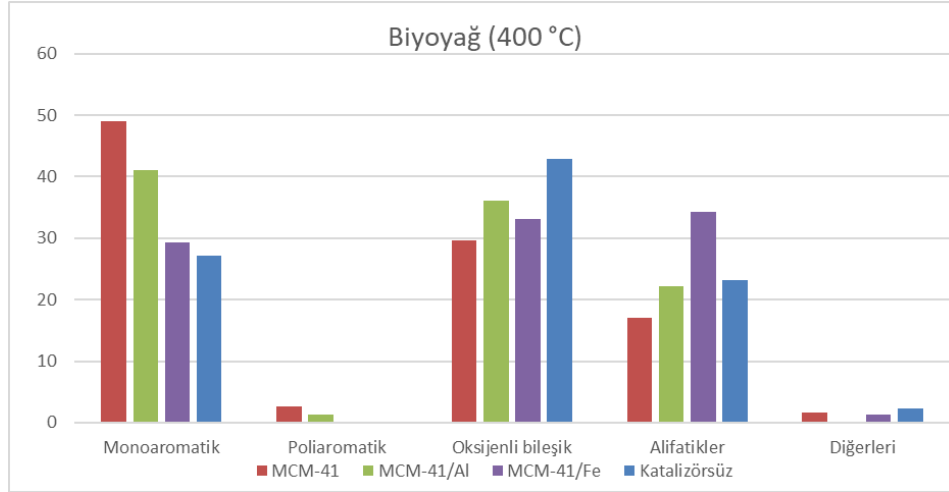
Çizelge 4.8. 400 °C'de katalizörlü ve katalizörsüz piroliz denemelerinden elde edilen sıvı ürünlerde bulunan kimyasal bileşikler(devam)

No	Bileşiğin adı	Formülü	Katalizörsüz Sıvı Ürün	MCM-41 Sıvı Ürün	MCM-41 /Al Sıvı Ürün	MCM-41 /Fe Sıvı Ürün
41	Phenol,2-Methoxy-4-(2-Propenyl)-	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	-	-	-	0.35
42	1-(4-Acetoxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	-	1.57	-	-
43	5-Isopropenyloxymethylene-3,3-dime thyl-cyclohexanone	C ₁₂ H ₁₈ O ₂	0.45	-	-	-
44	2-Propenoic acid, 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	C ₁₃ H ₁₄ O ₈	-	1.15	-	-
Poliaromatikler						
45	9H-Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	-	0.53	-	-
46	1,4-Dihydrophenanthrene	C ₁₄ H ₁₂	-	2.08	1.33	-
Oksijenli						
47	Acetic Acid	C ₂ H ₄ O ₂	3.95	3.97	4.66	2.68
48	N-Nitrosodimethylamine	C ₂ H ₆ N ₂ O	-	-	-	0.19
49	2(5H)-Furanone	C ₄ H ₄ O ₂	-	1.53	-	-
50	3-Buten-2-ol, 2-Methyl-	C ₅ H ₁₀ O	-	-	0.44	-
51	2-Furylmethanol	C ₅ H ₆ O ₂	3.84	-	-	1.47
52	Furfuryl alcohol	C ₅ H ₆ O ₂	-	2.03	2.73	-
53	2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl-	C ₅ H ₇ NO ₂	-	-	0.58	0.31
54	2H-Pyran, 3,4-Dihydro-	C ₅ H ₈ O	-	-	1.16	0.94
55	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C ₆ H ₈ O	-	0.79	0.84	0.42
56	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	C ₆ H ₈ O ₂	1.47	1.96	2.00	1.13
57	2-Cyclopenten-1-one,2,3-dimethyl-	C ₇ H ₁₀ O	-	1.44	1.46	-
58	4,4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	C ₇ H ₁₀ O	-	-	1.02	-
59	2-Cyclopenten-1-one,3-ethyl-2-hydroxy-	C ₇ H ₁₀ O ₂	-	0.74	-	-
60	2-Cyclopenten-1-one,3-ethyl-2-hydroxy-	C ₇ H ₁₀ O ₂	0.6	1.61	1.34	0.74
61	3,4-Dimethyl-1,2-cyclopentadione	C ₇ H ₁₀ O ₂	-	0.99	1.54	0.62
62	1H-Pyrrole-2-carboxaldehyde,1-ethyl-	C ₇ H ₉ NO	-	0.60	-	0.42
63	Cyclohexanol, 1,2-Dimethyl-,Cis-	C ₈ H ₁₆ O	-	0.44	-	-
64	1H-Naphthalen-2-one, 3,4,5,6,7,8-h exahydro-4a,8a-dimethyl-	C ₁₂ H ₂₀ O	-	0.83	-	-
65	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	C ₁₂ H ₂₄ O ₆	24.13	10.13	15.50	19.39
66	(5Z)-6,10-Dimethyl-5,9-Undecadien-2-One	C ₁₃ H ₂₂ O	-	0.44	-	-
67	Tricyclo[6.3.0.0(2,6)]undecan-10-one, 3-[(2-methoxyethoxy)methoxy]-2-methyl-	C ₁₆ H ₂₆ O ₄	-	0.48	-	-
68	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	C ₂₆ H ₅₀ O ₁₂	8.83	1.67	2.78	4.86
Alifatikler						
69	2-Chloroethylamino-Difluorophosphane	C ₂ H ₅ ClF ₂ NP	-	0.82	-	-
70	Urea, Methyl-	C ₂ H ₆ N ₂ O	-	0.40	-	-
71	Propanoic Acid	C ₃ H ₆ O ₂	0.49	-	0.66	1.24
72	Butanoic Acid	C ₄ H ₈ O ₂	1.07	-	-	0.89

Çizelge 4.8. 400 °C'de katalizörlü ve katalizörsüz piroliz denemelerinden elde edilen sıvı ürünlerde bulunan kimyasal bileşikler(devam)

No	Bileşiğin adı	Formülü	Katalizörsüz Sıvı Ürün	MCM-41 Sıvı Ürün	MCM-41 /Al Sıvı Ürün	MCM-41 /Fe Sıvı Ürün
73	Methyl 2-Thiapent-3-Ynoate	C ₅ H ₆ O ₂ S	1.04	-	1.15	-
74	2-Propanone, 1-(Acetyloxy)-	C ₅ H ₈ O ₃	-	0.85	-	0.48
75	1-Penten-3-Ol, 2-Methyl-	C ₆ H ₁₂ O	-	1.88	-	-
76	2-Hydroxy-2-Methyl-4-Pentanone (Diacetone)	C ₆ H ₁₂ O ₂	1.28	-	1.64	0.93
77	2-Pentanone, 4-Hydroxy-4-Methyl-	C ₆ H ₁₂ O ₂	-	1.62	-	-
78	3-Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	1.26	-	-	-
79	(2E,4E)-2,4-Heptadienal	C ₇ H ₁₀ O	-	-	1.82	-
80	Butanethioic acid, S-butyl ester	C ₈ H ₁₆ OS	-	-	-	0.31
81	2-Dodecylcyclobutanone	C ₁₆ H ₃₀ O	-	0.30	-	-
82	n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	16.19	7.30	13.54	14.22
83	Hexanethioic acid, S-decyl ester	C ₁₆ H ₃₂ OS	-	1.32	-	-
84	Octaethylene glycol	C ₁₆ H ₃₄ O ₉	1.91	2.51	3.37	10.02
85	Methyl 13-Methylpentadecanoate	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	-	-	-	0.49
86	Octaethylene glycol monododecyl ether	C ₂₈ H ₅₈ O ₉	-	-	-	5.67
Diğerleri						
87	Hexaborane(10)	B ₆ H ₁₀	1.17	-	-	-
88	3,5-Dimethyl Cyclopentenolone	C ₇ H ₁₂	0.79	-	-	-
89	1-Ethyl-1-Cyclohexene	C ₈ H ₁₄	-	-	-	1.27
90	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-2-amine, N,N-dimethyl-	C ₉ H ₁₅ N	0.35	-	-	-
91	Limonene	C ₁₀ H ₁₆	-	0.44	-	-
92	1,5,5-Trimethyl-6-Methylene-1-Cyclohexene	C ₁₀ H ₁₆	-	1.25	-	-

Sıcaklık 400 °C %10'luk katalizör denemelerinde elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarına göre toplamda 92 adet farklı kimyasal bileşik elde edilmiştir. Bu kimyasal bileşikler aşağıdaki Şekil 4.42'de özellik ve yapılarına göre gruplandırılmıştır.



Şekil 4.42. 400 °C kütlece %10'luk katalizörlü ve katalizörsüz denemelerden elde edilen biyoyağdaki temel bileşikler.

Şekil 4.42 incelendiğinde farklı grup bileşiklerin oluşumunda farklı katalizörlerin daha etkin olduğu görülmektedir. Monoaromatik bileşikler incelendiğinde katalizörlerin etkin olduğu en yüksek oranda monoaromatik bileşiğin sırasıyla MCM-41, MCM/Al ve MCM/Fe denemesinde elde edildiği görülmektedir. Poliaromatik bileşik varlığı sadece MCM-41 ve MCM/Al denemelerinde tespit edilmiştir. Oksijenli bileşik oranı ise tüm denemelerde yüksektir, katalizörlü denemelerde katalizörsüz denemeye oranla daha düşük oranda oksijenli bileşik elde edilmiştir. Alifatik bileşik oranlarında ise en yüksek değer MCM-41/Fe varlığında elde edilmiştir.

Çizelge 4.9. 500 °C'de katalizörlü ve katalizörsüz piroliz denemelerinden elde edilen sıvı ürünlerde bulunan kimyasal bileşikler

No	Birleşimin adı	Formülü	Katalizörsüz Sıvı Ürün	MCM-41 Sıvı Ürün	MCM-41 /Al Sıvı Ürün	MCM-41 /Fe Sıvı Ürün
Monoaromatikler						
1	Phenol	C ₆ H ₆ O	3.91	4.71	-	3.18
2	Phenol, 3-Amino-	C ₆ H ₇ NO	0.34	0.26	-	-
3	2-Hydroxy-6-methylpyridine-3-carboxylic acid	C ₇ H ₇ NO ₃	-	-	0.23	-
4	m-Cresol	C ₇ H ₈ O	4.95	4.44	3.60	3.01
5	o-Cresol	C ₇ H ₈ O	-	-	3.82	-
6	p-Cresol	C ₇ H ₈ O	-	-	-	-
7	Guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	-	3.37	2.75	2.97
8	3,5-Dihydroxytoluene	C ₇ H ₈ O ₂	2.89	-	-	-
9	Phenol, 2-Ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	1.42	-	-	-
10	Phenol, 3,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	0.52	-	0.28

Çizelge 4.9. 500 °C'de katalizörlü ve katalizörsüz piroliz denemelerinden elde edilen sıvı ürünlerde bulunan kimyasal bileşikler(devam)

No	Birleşğin adı	Formülü	Katalizörsüz Sıvı Ürün	MCM-41 Sıvı Ürün	MCM-41 /Al Sıvı Ürün	MCM-41 /Fe Sıvı Ürün
11	Phenol, 2,6-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	-	1.04	-
12	Phenol, 2-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	-	0.61	-
13	Phenol, 2,5-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	2.4	-	0.33	-
14	Phenol, 2,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.86	0.70	-	-
15	2-Ethylphenol	C ₈ H ₁₀ O	-	2.09	-	-
16	Phenol, 2,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	0.65	0.29	-
17	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	C ₈ H ₁₀ O ₂	1.37	1.62	1.25	-
18	2-Methoxy-3-Methylphenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	0.76	-	-	-
19	2,6-Dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	3.77	2.86	2.36	1.92
20	Furoxan,4-nitro-3-phenyl-,2-oxide	C ₈ H ₅ N ₃ O ₄	-	4.51	-	-
21	2-Methoxy-4-vinylphenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	1.43	0.83	0.74	0.75
22	Benzeneacetic Acid, 4-Hydroxy-3-Methoxy-	C ₉ H ₁₀ O ₄	-	-	-	-
23	Phenol, 2-ethyl-4-methyl-	C ₉ H ₁₂ O	0.28	-	-	-
24	Phenol, 2,3,6-trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	-	-	0.26	-
25	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C ₉ H ₁₂ O ₂	3.97	1.63	1.25	0.91
26	Homovanillyl alcohol	C ₉ H ₁₂ O ₃	-	0.65	-	-
27	Phenol, 4-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	-	-	1.39
28	1H-Inden-1-ol, 2,3-Dihydro-	C ₉ H ₁₀ O	0.79	-	-	-
29	Phenol, 2,3,5-trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	0.41	0.32	-	-
30	2-Propenoic acid, 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	-	-	0.62	-
31	Isoeugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	3.8	2.09	1.90	1.67
32	4-Ethylphenyl acetate	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	2.1	-	-	-
33	Phenol,2-methoxy-4-(1-propenyl)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	-	0.73	-	-
34	1,5-Dihydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1.98	-	-	-
35	2-Butanone,4-(4-Hydroxyphenyl)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	-	-	1.61	-
36	2-Methoxy-4-[(1E)-1-Propenyl]Phenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	-	-	0.59	0.51
37	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	0.6	-	1.53	-
38	2-Methoxy-4-Propyl-Phenol	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	-	0.98	-	-
39	Benzene,1,2,5-Trimethoxy-3-Methyl	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	2.3	1.68	1.33	1.48
40	(3R)-2-Chloro-1-Phenyl-1-Penten-3-ol	C ₁₁ H ₁₃ ClO	1.14	-	-	-
41	Phenol,2,6-Dimethoxy-4-(2-Propenyl)-	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	2.55	-	3.83	4.74
42	1-(2,4,6-Trihydroxy-3-methylphenyl)- 1-Butanone	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	4.25	-	-	-

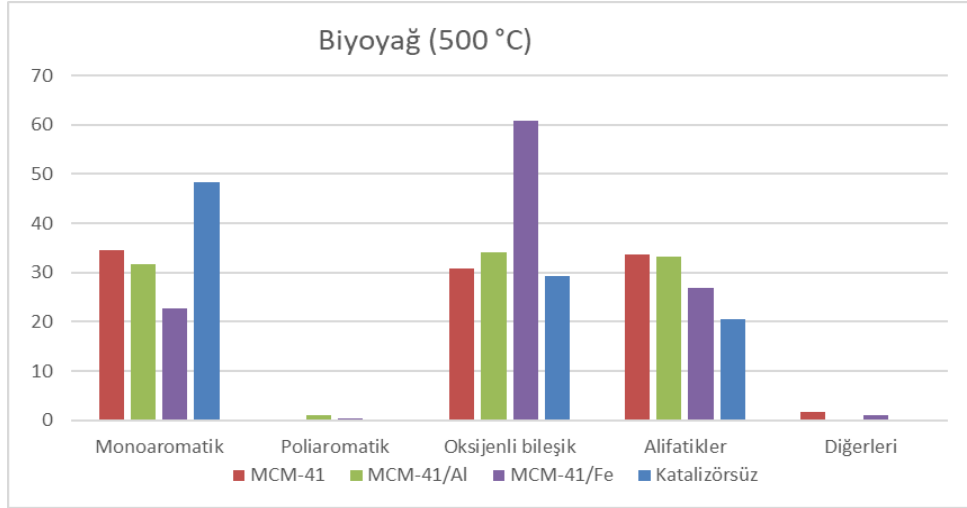
Çizelge 4.9. 500 °C'de katalizörlü ve katalizörsüz Piroliz denemelerinden elde edilen sıvı ürünlerde bulunan kimyasal bileşikler(devam)

No	Birleşğin adı	Formülü	Katalizörsüz Sıvı Ürün	MCM-41 Sıvı Ürün	MCM-41 /Al Sıvı Ürün	MCM-41 /Fe Sıvı Ürün
43	2,5-Dimethoxy-4-ethylamphetamine	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂	-	-	1.79	-
Poliaromatikler						
44	4-Propyl-1,1'-diphenyl	C ₁₅ H ₁₆	-	-	1.04	0.50
Oksijenli bileşikler						
45	Acetic Acid	C ₂ H ₄ O ₂	5.56	4.73	4.16	3.58
46	N-Nitrosodimethylamine	C ₂ H ₆ N ₂ O	0.58	-	-	-
47	2(5H)-Furanone	C ₄ H ₄ O ₂	-	1.60	-	-
48	2-Furanmethanol	C ₅ H ₆ O ₂	-	2.39	2.31	2.14
49	Furfuryl alcohol	C ₅ H ₆ O ₂	2.71	-	-	-
50	1,3-Cyclopentanedione	C ₅ H ₆ O ₂	0.28	-	-	-
51	2H-Pyran, 3,4-Dihydro-	C ₅ H ₈ O	2.58	-	-	-
52	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C ₆ H ₈ O	0.72	0.75	0.62	-
53	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	C ₆ H ₈ O ₂	6.06	-	1.52	1.39
54	2-Furanone,2,5-dihydro-3,5-dimethyl	C ₆ H ₈ O ₂	1.96	-	-	-
55	1-Nitro-1-Cyclohexene	C ₆ H ₉ NO ₂	-	-	1.68	-
56	2-Cyclopenten-1-one,3-ethyl-2-hydroxy-	C ₇ H ₁₀ O ₂	1.96	1.35	0.62	-
57	3,4-Dimethyl-1,2-cyclopentadione	C ₇ H ₁₀ O ₂	0.86	-	-	-
58	3,4-Dimethyl-2-hydroxycyclopent-2-en-1-one	C ₇ H ₁₀ O ₂	-	-	1.37	-
59	3-Buten-2-one, 4-(2-furanyl)-	C ₈ H ₈ O ₂	0.95	-	-	-
60	2,6-Dimethyl-3-(Methoxymethyl)-P-Benzoquinone	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	-	2.11	-	-
61	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	C ₁₂ H ₂₄ O ₆	1.77	13.53	17.35	27.39
62	1,4,7,10,13,16,19-heptaoxacyclohencicosane	C ₁₄ H ₂₈ O ₇	-	1.51	-	6.48
63	Tricyclo[6.3.0.0(2,6)]undecan-10-one,3-[(2-methoxyethoxy)methoxy]-2-methyl-	C ₁₆ H ₂₆ O ₄	2.35	-	-	-
64	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	C ₂₆ H ₅₀ O ₁₂	0.91	2.77	4.39	19.86
Alifatikler						
65	Propanoic Acid	C ₃ H ₆ O ₂	-	1.92	1.66	1.69
66	Butanoic Acid	C ₄ H ₈ O ₂	1.84	1.33	1.12	1.07
67	2-Pentanone, 1-Hydroxy-	C ₅ H ₁₀ O ₂	2.34	-	-	-
68	2-Propanone, 1-(Acetyloxy)-	C ₅ H ₈ O ₃	0.93	0.75	-	-
69	(2E)-2-Methyl-2-Penten-1-ol	C ₆ H ₁₂ O	0.56	-	-	-
70	2-Hydroxy-2-Methyl-4-Pentanone(Diacetone)	C ₆ H ₁₂ O ₂	2.09	-	-	0.93

Çizelge 4.9. 500 °C'de katalizörlü ve katalizörsüz Piroliz denemelerinden elde edilen sıvı ürünlerde bulunan kimyasal bileşikler(devam)

No	Birleşimin adı	Formülü	Katalizörsüz Sıvı Ürün	MCM-41 Sıvı Ürün	MCM-41 /Al Sıvı Ürün	MCM-41 /Fe Sıvı Ürün
71	2-Pentanone, 4-Hydroxy-4-Methyl-	C ₆ H ₁₂ O ₂	-	1.33	1.29	-
72	1,3,5-Pentanetriol, 3-methyl-	C ₆ H ₁₄ O ₃	-	-	-	0.55
73	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	C ₆ H ₈ O ₂	-	1.79	-	-
74	4-Heptanone, 3-methyl-	C ₈ H ₁₆ O	-	0.47	-	-
75	2-[2-[2-[2-[2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethanol	C ₈ H ₁₈ O ₄ S	-	2.34	-	-
76	3,4-Octadiene, 7-methyl-	C ₉ H ₁₆	-	1.44	-	-
77	2,2,3-Trimethyloxetane	C ₉ H ₂₀	-	-	0.89	-
78	2-Undecanone	C ₁₁ H ₂₂ O	-	-	0.75	-
79	n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	10.62	15.17	14.92	-
80	Octaethylene glycol	C ₁₆ H ₃₄ O ₉	1.37	6.23	-	3.52
81	Acetic acid, 10,11-dihydroxy-3,7,11-trimethyl-dodeca-2,6-dienyl ester	C ₁₇ H ₃₀ O ₄	0.87	-	-	-
82	Hexadecanoic acid, methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	-	0.81	-	-
83	Heptaethylene glycol monododecyl ether	C ₂₆ H ₅₄ O ₈	-	-	12.57	-
84	Octaethylene glycol monododecyl ether	C ₂₈ H ₅₈ O ₉	-	-	-	19.22
Diğerleri						
85	Hexaborane(10)	B ₆ H ₁₀	-	-	-	-
86	3,5-Dimethyl Cyclopentenolone	C ₇ H ₁₂	-	1.65	-	1.13

500 °C'de yapılan denemeler sonunda elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analizi sonucunda toplamda 86 farklı kimyasal bileşik tespit edilmiştir. Bu bileşikler özelliklerine göre Şekil 4.43'de gruplar haline incelenmiştir.



Şekil 4.43. 500 °C kütütlece %10'luk katalizörlü ve katalizörsüz denemelerden elde edilen biyoyağdaki temel bileşikler.

Şekil 4.43'de sıvı ürün içerisindeki bileşik grupları incelendiğinde monoaromatik için en yüksek oran katalizörsüz denemede elde edilirken katalizör denemelerin de bu bileşik grubunun oluşumunda etkili olduğu görülmüştür. Çok az oranda poliaromatik bileşik MCM-41/Al ve MCM-41/Fe denemelerinde oluşmuştur. Oksijenli bileşik grupları incelendiğinde en yüksek oran MCM-41/Fe denemesinde elde edilmiştir. Alifatik bileşik gruplarında ise katalizörlü denemeler katalizörsüz denemeye kıyasla daha yüksek oranda bileşik oluşturmuştur.

Katalizör oranının incelendiği çalışmalarda elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçları Çizelge 4.10'da görülmektedir. Diğer deneme sonuçlarına benzer bileşik çeşitleri elde edilmiştir.

Çizelge 4.10. 400 °C'de katalizör miktarı kütütlece %5'lik katalizörlü piroliz denemelerinden elde edilen sıvı ürünlerde bulunan kimyasal bileşikler

No	Birleşimin adı	Formülü	MCM-41 Sıvı Ürün	MCM-41/Al Sıvı Ürün	MCM-41/Fe Sıvı Ürün
Monoaromatikler					
1	m-Cresol	C ₇ H ₈ O	3.34	4.86	3.17
2	o-Cresol	C ₇ H ₈ O	2.7	4.84	3.28
3	Guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	2.42	3.17	2.14
4	Phenol, 2-Ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	2.28	1.53
5	Phenol, 2,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.42	-	0.29
6	2-Ethylphenol	C ₈ H ₁₀ O	-	0.87	-
7	Phenol, 2,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	1.60	-	-
8	Phenol, 3-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	1.20	-

Çizelge 4.10. 400 °C'de katalizör miktarı kütlece %5'lik katalizörlü piroliz denemelerinden elde edilen sıvı ürünlerde bulunan kimyasal bileşikler(devam)

No	Birleşğin adı	Formülü	MCM-41	MCM-41/Al	MCM-41/Fe
			Sıvı Ürün	Sıvı Ürün	Sıvı Ürün
9	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	C ₈ H ₁₀ O ₂	0.61	2.51	0.90
10	2,6-Dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	2.86	3.53	2.41
11	1H-Inden-5-ol, 2,3-dihydro-	C ₉ H ₁₀ O	-	1.14	-
12	2-Methoxy-4-vinylphenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.94	1.24	0.76
13	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C ₉ H ₁₂ O ₂	0.97	1.84	1.03
14	Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.51	-	-
15	Isoeugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	2.25	2.75	1.85
16	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	-	-	0.49
17	3,6 Dimethoxy-2-Ethylbenzaldehyde	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	6.10	-	-
18	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	-	1.03	1.00
19	Benzene,1,2,5-Trimethoxy-3-Methyl	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	2.04	1.89	1.33
20	Phenol, 2,6-Dimethoxy-4-(2-Propenyl)-	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	0.64	4.27	3.32
21	2,6-Dimethyl-4-Propylphenol	C ₁₁ H ₁₆ O	0.80	-	-
22	Phenol, 2-Methoxy-4-(2-Propenyl)-	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	-	0.77	-
Poliaromatikler					
23	1,4-Dihydrophenanthrene	C ₁₄ H ₁₂	-	1.92	-
24	1-Methyl-9H-Fluorene	C ₁₄ H ₁₂	-	-	1.12
25	4-Propyl-1,1'-diphenyl	C ₁₅ H ₁₆	-	-	0.79
Oksijenli					
26	Acetic Acid	C ₂ H ₄ O ₂	3.74	4.56	4.24
27	2(5H)-Furanone	C ₄ H ₄ O ₂	0.77	1.82	-
28	2-Furylmethanol	C ₅ H ₆ O ₂	1.78	2.75	-
29	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	C ₆ H ₈ O ₂	1.12	2.05	1.48
30	1-Methyl-2,3-cyclohexadione	C ₇ H ₁₀ O ₂	-	1.37	-
31	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	C ₇ H ₁₀ O ₂	0.30	-	0.86
32	3-Methylcyclopenten-1-Carboxylic Acid	C ₇ H ₁₂ O ₂	0.90	-	-
33	2,3,4-Trimethyl-2-Cyclopenten-1-One	C ₈ H ₁₂ O	-	-	0.18
34	Furan, 2-butyltetrahydro-	C ₈ H ₁₆ O	0.81	-	-
35	2,6,8-Trimethylbicyclo[4.2.0]oct-2-ene-1,8-diol	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	-	0.12	-
36	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	C ₁₂ H ₂₄ O ₆	27.53	14.05	31.98
37	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	C ₂₆ H ₅₀ O ₁₂	6.08	1.26	2.44
Alifatikler					
38	Propanoic Acid	C ₃ H ₆ O ₂	0.53	2.06	1.59
39	Butanoic Acid	C ₄ H ₈ O ₂	0.86	1.46	1.01
40	4-Hexenal	C ₆ H ₁₀ O	-	-	2.32
41	Oxirane, Butyl-	C ₆ H ₁₂ O	1.07	-	-
42	2-Hydroxy-2-Methyl-4-Pentanone(Diacetone)	C ₆ H ₁₂ O ₂	0.97	-	1.06
43	2-Pentanone, 4-Hydroxy-4-Methyl-	C ₆ H ₁₂ O ₂	-	1.55	-
44	1,2-Hexadiene, 5-methyl-	C ₇ H ₁₂	-	1.56	-
45	Butyl 2-Methylpropanoate	C ₈ H ₁₆ O ₂	-	1.09	-

Çizelge 4.10. 400 °C'de katalizör miktarı kütlece %5'lik katalizörlü piroliz denemelerinden elde edilen sıvı ürünlerde bulunan kimyasal bileşikler(devam)

No	Birleşğin adı	Formülü	MCM-41 Sıvı Ürün	MCM-41/Al Sıvı Ürün	MCM-41/Fe Sıvı Ürün
46	2-[2-[2-[2-[2-[2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethanol	C ₈ H ₁₈ O ₄ S	-	3.76	-
47	2-Dodecylcyclobutanone	C ₁₆ H ₃₀ O	-	-	-
48	n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	18.91	11.63	14.60
49	Hexanethioic acid, S-decyl ester	C ₁₆ H ₃₂ OS	-	-	-
50	Octaethylene glycol	C ₁₆ H ₃₄ O ₉	5.83	6.34	10.07
Diğerleri					
51	Silane, Triethyl-	C ₆ H ₁₆ Si	-	-	1.06
52	3,5-Dimethyl Cyclopentenolone	C ₇ H ₁₂	0.64	1.64	0.89

Çizelge 4.11. 400 °C'de katalizör miktarı kütlece %25'lik katalizörlü piroliz denemelerinden elde edilen sıvı ürünlerde bulunan kimyasal bileşikler.

No	Birleşğin adı	Formülü	MCM-41 Sıvı Ürün	MCM-41/Al Sıvı Ürün	MCM-41/Fe Sıvı Ürün
Monoaromatikler					
1	Phenol	C ₆ H ₆ O	-	-	5.11
2	m-Cresol	C ₇ H ₈ O	4.72	5.18	4.53
3	o-Cresol	C ₇ H ₈ O	4.59	5.2	-
4	Guaiacol	C ₇ H ₈ O ₂	2.65	2.92	2.62
5	Phenol, 2-Ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.77	-	2.79
6	Phenol, 3,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.56	1.17	0.93
7	Phenol, 2,4-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	-	0.33
8	Phenol, 2,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ O	0.39	0.39	-
9	Phenol, 4-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	-	2.41	-
10	Phenol, 3-ethyl-	C ₈ H ₁₀ O	2.06	0.77	-
11	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	C ₈ H ₁₀ O ₂	1.23	1.41	0.78
12	2,6-Dimethoxyphenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	2.25	-	2.33
13	Dimethyl(Phenyl)Phosphine	C ₈ H ₁₁ P	-	-	0.63
14	1,2-Benzenedicarboxylic Acid	C ₈ H ₆ O ₄	-	3.39	-
15	1H-Indole, 5-methyl-	C ₉ H ₉ N	-	-	1.20
16	2-Methoxy-4-vinylphenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.65	1.12	0.94
17	Benzeneacetic Acid, 4-Hydroxy-3-Methoxy-	C ₉ H ₁₀ O ₄	-	-	3.12
18	3,5-Dimethoxybenzyl alcohol	C ₉ H ₁₂ O ₃	-	-	0.31
19	Phenol, 3-Ethyl-5-Methyl-	C ₉ H ₁₂ O	0.31	-	0.46
20	Phenol, 2,3,5-trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	-	-	0.42
21	Phenol, 2,4,6-Trimethyl-	C ₉ H ₁₂ O	0.32	-	-
22	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	C ₉ H ₁₂ O ₂	1.28	1.36	1.28

Çizelge 4.11. 400 °C'de katalizör miktarı kütlece %25'lik katalizörlü piroliz denemelerinden elde edilen sıvı ürünlerde bulunan kimyasal bileşikler(devam)

No	Birleşğin adı	Formülü	MCM-41	MCM-41/Al	MCM-41/Fe
			Sıvı Ürün	Sıvı Ürün	Sıvı Ürün
23	2-Butanone, 4-(4-Hydroxyphenyl)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	0.72	-	0.69
24	Isoeugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1.83	2.61	1.98
25	Methyl (4-Hydroxy-3-Methoxyphenyl) Acetate	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	0.86	-	-
26	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	0.50	3.41	0.72
27	Benzene, 1,2,5-Trimethoxy-3-Methyl	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	1.50	2.21	1.57
28	Phenol, 2,6-Dimethoxy-4-(2-Propenyl)-	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	3.12	3.11	2.37
29	2,6-Dimethyl-4-Propylphenol	C ₁₁ H ₁₆ O	1.01	-	-
30	3H-Benz[e]indene, 2-methyl-	C ₁₄ H ₁₂	-	-	1.34
31	2,5-Dimethoxy-4-ethylamphetamine	C ₁₃ H ₂₁ NO ₂	0.87	-	-
Poliaromatikler					
32	Ethylene, 1,1-diphenyl-	C ₁₄ H ₁₂	-	2.36	-
33	Benzene, 1,1'-propylidenebis-	C ₁₅ H ₁₆	-	1.61	-
Oksijenli bileşikler					
34	Acetic Acid	C ₂ H ₄ O ₂	4.33	5.93	4.86
35	N-Nitrosodimethylamine	C ₂ H ₆ N ₂ O	-	-	0.22
36	4-Pyranone, 2,3-Dihydro-	C ₅ H ₆ O ₂	-	-	0.33
37	2-Furylmethanol	C ₅ H ₆ O ₂	1.72	3.14	2.86
38	N-Methyl Succinimide	C ₅ H ₇ NO ₂	-	-	1.39
39	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	C ₆ H ₈ O	0.62	0.84	0.84
40	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	C ₆ H ₈ O ₂	1.52	2.04	2.03
41	1-Piperidinecarboxaldehyde	C ₆ H ₁₁ NO	1.07	-	-
42	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	C ₇ H ₁₀ O	-	-	0.48
43	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	C ₇ H ₁₀ O ₂	0.56	1.28	1.29
44	3,4-Dimethyl-1,2-cyclopentadione	C ₇ H ₁₀ O ₂	-	-	1.61
45	5-[3-Methyl-2-furyl]hydantoin	C ₈ H ₈ N ₂ O ₃	0.26	-	-
46	Furan, 2-butyltetrahydro-	C ₈ H ₁₆ O	-	2.37	1.13
47	1-methyl-4-(1-Methylethylidene)Cyclohexanol	C ₁₀ H ₁₈ O	-	-	0.27
48	4-Isopropyl-1-methylcyclohexanol	C ₁₀ H ₂₀ O	-	-	0.48
49	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	C ₁₂ H ₂₄ O ₆	24.79	13.87	20.35
50	18,18'-Bi-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclononadecane	C ₂₆ H ₅₀ O ₁₂	1.25	3.71	4.05
Alifatikler					
51	Propanoic Acid	C ₃ H ₆ O ₂	1.81	-	-
52	Butanoic Acid	C ₄ H ₈ O ₂	1.16	1.48	1.41
53	2-Propanone, 1-(Acetyloxy)-	C ₅ H ₈ O ₃	-	-	0.48
54	Butyl aldoxime, 3-methyl-, anti	C ₅ H ₁₁ NO	0.92	-	-
55	Propanedioic acid, methyl-, dimethyl ester	C ₆ H ₁₀ O ₄	-	-	0.55
56	2-Hydroxy-2-Methyl-4-Pentanone (Diacetone)	C ₆ H ₁₂ O ₂	1.21	2.07	1.70

Çizelge 4.11. 400 °C'de katalizör miktarı kütlece %25'lik katalizörlü piroliz denemelerinden elde edilen sıvı ürünlerde bulunan kimyasal bileşikler(devam)

No	Birleşğin adı	Formülü	MCM-41 Sıvı Ürün	MCM-41/Al Sıvı Ürün	MCM-41/Fe Sıvı Ürün
57	4-Octyne	C_8H_{14}	-	-	2.00
58	3-Hexanone, 4-ethyl-	$C_8H_{16}O$	0.49	-	-
59	2-[2-[2-[2-[2-[2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethoxy]ethanol	$C_8H_{18}O_4S$	4.61	-	-
60	2,2,3-Trimethyloxetane	C_9H_{20}	-	1.78	1.09
61	n-Hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	14.99	11.45	11.63
62	Octaethylene glycol	$C_{16}H_{34}O_9$	2.96	3.71	1.72
63	Acetic acid, 10,11-dihydroxy-3,7,11-trimethyl-dodeca-2,6-dienyl este	$C_{17}H_{30}O_4$	0.77	1.14	-
64	Octaethylene glycol monododecyl ether	$C_{28}H_{58}O_9$	-	1.64	-
Diğerleri					
65	3,5-Dimethyl Cyclopentenolone	C_7H_{12}	1.26	1.51	-
66	Methyl ethyl cyclopentene	C_8H_{14}	2.02	-	-
67	Bicyclo[4.1.0]Heptane, 1-Methyl-	C_8H_{14}	-	-	0.93

GC-MS analiz sonuçlarına göre piroliz prosesinde elde edilen sıvı ürünlerin içerisinde çok sayıda C, H, O, N, F, S, Cl, P, Si içeren bileşikler mevcuttur. Sıvılaştırma prosesinde yapılan denemelerde elde edilen biyoyağ içerisinde 2-28 (C_2 - C_{28}) karbonlu bileşikler bulunmuştur. Elde edilen bileşiklerin büyük bölümünde O ve N bulunmaktadır. Elde edilen biyoyağ içerisinde yer alan bileşiklerden 400 °C ve 500 °C'ni her sıcaklıkta en yüksek karbon sayısına sahip bileşik $C_{28}H_{58}O_9$ dir. Her iki sıcaklıkta en düşük karbon sayılı bileşik ise $C_2H_4O_2$ 'dir. 400 °C sıcaklıkta katalizör miktarı kütlece %5 ve %25 olan katalizörlü denemelerdeki en yüksek karbon miktarı sırası ile $C_{26}H_{50}O_{12}$ ve $C_{28}H_{58}O_9$ dir. Her iki katalizör oranında en düşük karbon miktarı $C_2H_4O_2$ dir.

Elementel analiz

400 °C ve 500 °C sıcaklık, katalizörsüz ve katalizörlü denemeler sonunda elde edilen sıvı ve katı ürünlerin elementel analizi sonuçları aşağıdaki çizelgelerde gösterilmiştir.

Çizelge 4.12. 400 °C, %10'luk katalizörler ve katalizörsüz pirolizden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları

400 °C	Katalizörsüz	MCM-41	MCM-41/Al	MCM-41/Fe
	Sıvı ürün (%)	Sıvı ürün (%)	Sıvı ürün (%)	Sıvı ürün (%)
C	56.50	56.92	58.65	56.77
H	7.62	6.93	6.65	7.20
N	3.324	3.24	3.37	2.72
O	32.55	32.91	31.33	33.32
H/C molar oran	1.61	1.45	1.35	1.51
O/C molar oran	0.43	0.43	0.40	0.44
Üst ısı değeri Mj/kg	24.25	23.33	23.80	23.59

Çizelge 4.12’de 400 °C’de, kütlece %10’luk katalizörler ve katalizörsüz denemelerden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları ve üst ısı değeri görülmektedir. Bu denemelerde elde edilen sıvı ürünlerde biyo-yagın karbon değerleri en yüksek MCM-41/Al katalizörü kullanılarak elde edilmiştir. 400 °C’de biyo-yag için en yüksek karbon oranı değerleri sırası ile MCM-41/Al katalizörü (58.65), MCM-41 katalizörü (56.92), MCM-41/Fe katalizörü (56.77) ve katalizörsüz deneme (56.50) ile elde edilmiştir. Çizelge 4.12’de elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları ve üst ısı değeri görülmektedir. Bütün katalizörü ve katalizörsüz denemelerinde elde edilen tüm sıvı ürünlerin üst ısı değeri hammaddenin üst ısı değerinden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.13. 400 °C, kütlece oranı %5’lik, %25’lik katalizörler ile pirolizinden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları

400 °C	MCM-41 %5	MCM-41 %25	MCM-41/Al %5	MCM-41/Al %25	MCM-41/Fe %5	MCM-41/Fe %25
	Sıvı ürün (%)	Sıvı ürün (%)	Sıvı ürün (%)	Sıvı ürün (%)	Sıvı ürün (%)	Sıvı ürün (%)
C	58.25	58.35	57.66	57.79	55.82	55.27
H	6.85	6.82	6.84	6.67	6.87	7.05
N	3.17	3.64	3.43	3.56	2.75	2.86
O	31.73	31.19	32.08	31.98	34.55	34.82
H/C Molar oran	1.40	1.39	1.41	1.38	1.47	1.52
O/C Molar oran	0.41	0.40	0.42	0.42	0.46	0.47
Üst ısı değeri Mj/kg	23.87	23.95	23.59	23.42	22.57	22.60

Çizelge 4.26’da 400 °C’de, kütlece %5’lik ve %25’lik katalizör oranlarındaki denemelerden elde edilen sıvı ürünlerin ve katı kalıntının elementel analiz sonuçları ve ısı değeri görülmektedir. Bu denemelerde elde edilen sıvı ürünlerde biyo-yagın karbon değerleri en yüksek kütlece %25 MCM-41(%58.35) katalizöründe olduğu görülmektedir. Her iki çizelge

incelendiğinde karbon değerinin en yüksek kütlece %10'luk MCM-41/Al katalizöründe olduğu görülmektedir.

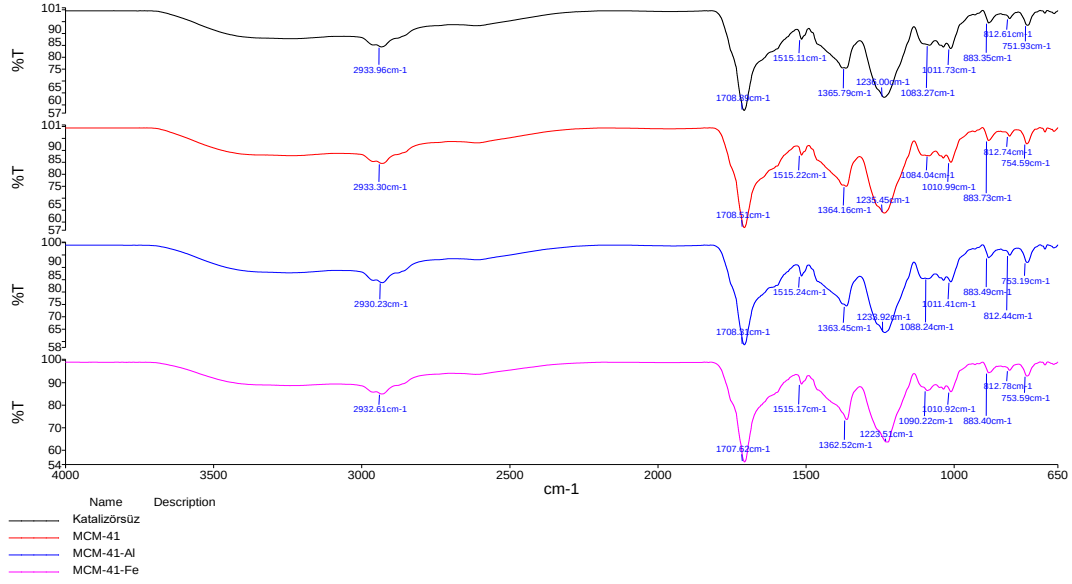
Çizelge 4.14. 500 °C, %10'luk katalizörler ve katalizörsüz pirolizden elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları

500 °C	Katalizörsüz	MCM-41	MCM-41/Al	MCM-41/Fe
	Sıvı ürün (%)	Sıvı ürün (%)	Sıvı ürün (%)	Sıvı ürün (%)
C	54.78	57.96	56.27	56.30
H	7.05	6.80	6.98	6.97
N	3.08	3.36	3.07	2.63
O	35.09	31.88	33.68	34.10
H/C molar oran	1.53	1.40	1.48	1.48
O/C molar oran	0.48	0.41	0.45	0.45
Üst ısı değeri Mj/kg	22.39	23.67	23.03	22.96

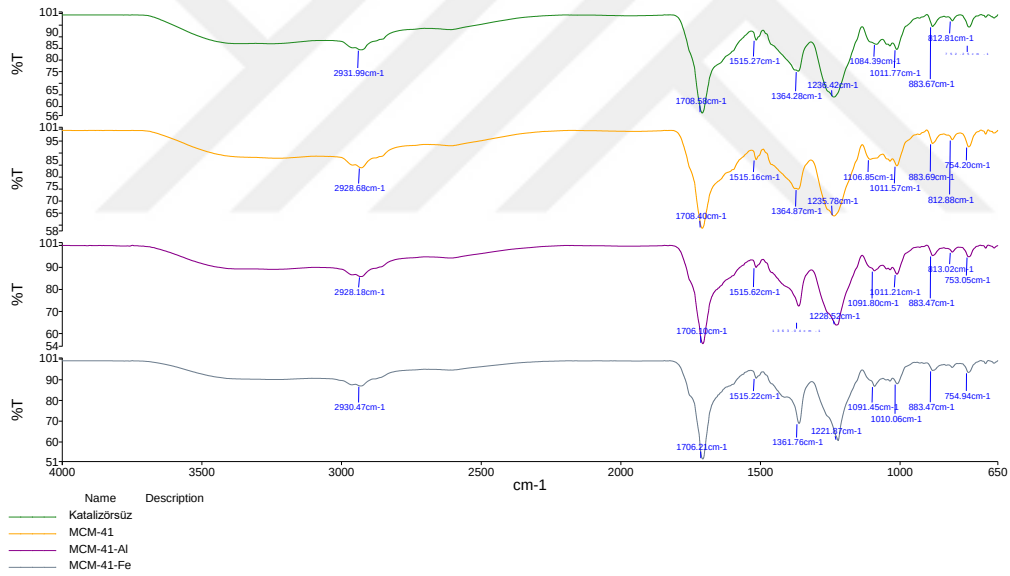
500 °C'de biyo-yağ için en yüksek karbon oranı değerleri sırası ile MCM-41 katalizörü (57.96), MCM-41/Fe katalizörü (56.30), MCM-41/Al katalizörü (56.27) ve katalizörsüz denemede (54.78) olarak elde edilmiştir. Çizelge 4.14.'de elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları ve üst ısı değerleri görülmektedir. Bütün katalizörü ve katalizörsüz denemelerinde elde edilen tüm sıvı ve katı ürünlerin üst ısı değeri hammaddenin üst ısı değerinden daha yüksektir. Tüm sıvı ürünlerde en yüksek üst ısı değeri MCM-41 katalizörü ile (23.67) elde edilmiştir.

FT-IR analiz sonuçları

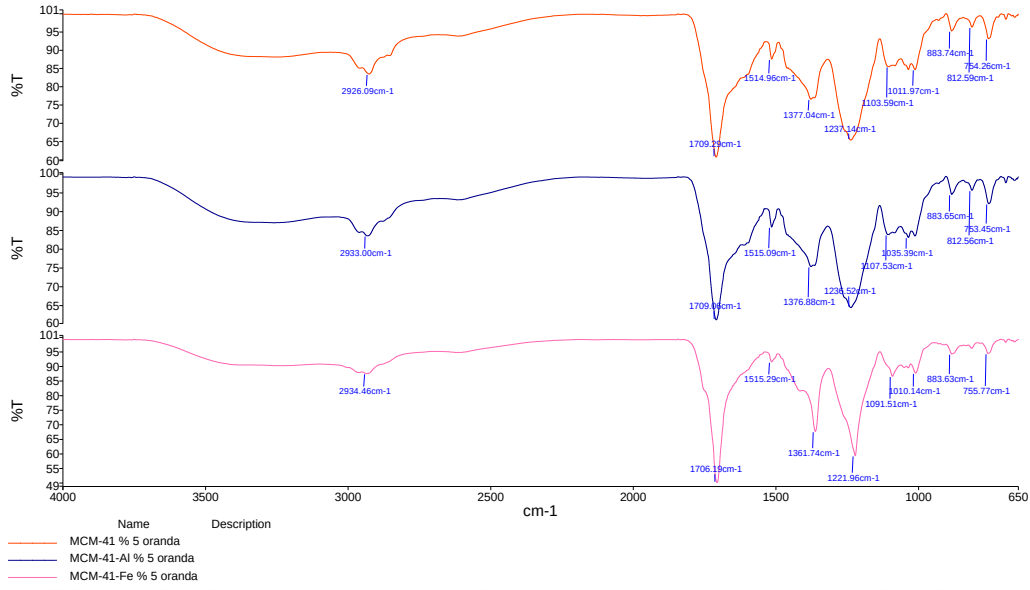
Şekil 4.44.-48'de Crambe Orientalis bitkisinin 400 °C ve 500 °C'de piroliz sonucu elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, katalizörsüz ve MCM-41, MCM-41/Al, MCM-41/Fe katalizörleri varlığında elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumları benzerlik göstermektedir. Ayrıca sıvı ürünlerin FT-IR karakterizasyonu ile elde edilen sonuçlar GC-MS analizi ile uyum içersindedir



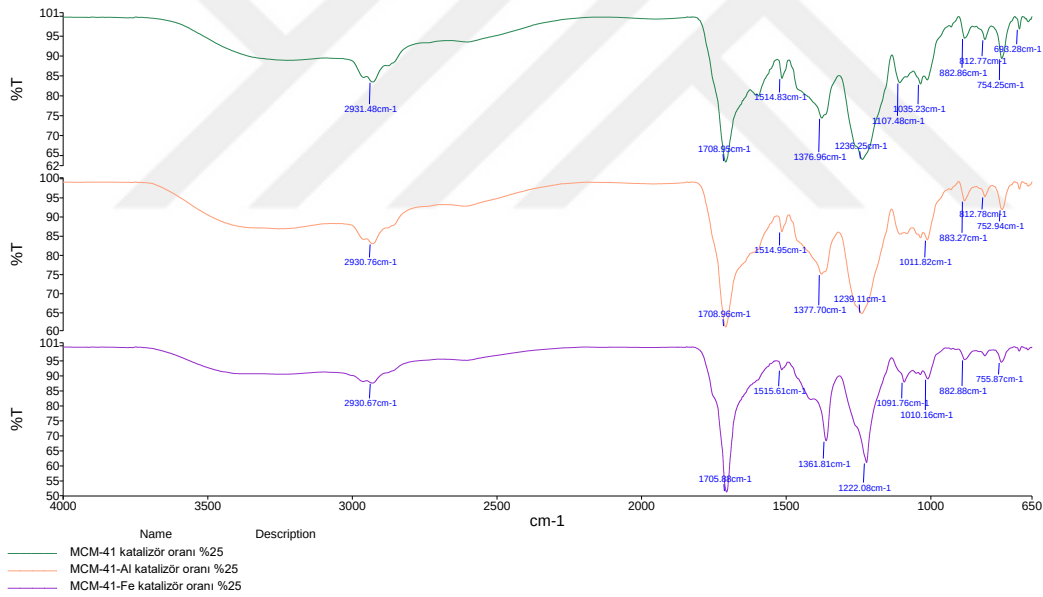
Şekil 4.44. Sıvı ürünün 400 °C katalizörsüz, kütlece %10 oranında MCM-41, MCM-41/Al ve MCM-41/Fe katalizörleri FT-IR spektrumları.



Şekil 4.45. Sıvı ürünün 500 °C katalizörsüz ve kütlece %10 oranında MCM-41, MCM-41/Al, MCM-41/Fe katalizörleri FT-IR spektrumları.



Şekil 4.46. Sıvı ürünün 400 °C kütlegece %5 oranında MCM-41, MCM-41/Al, MCM-41/Fe katalizörleri FT-IR spektrumları.

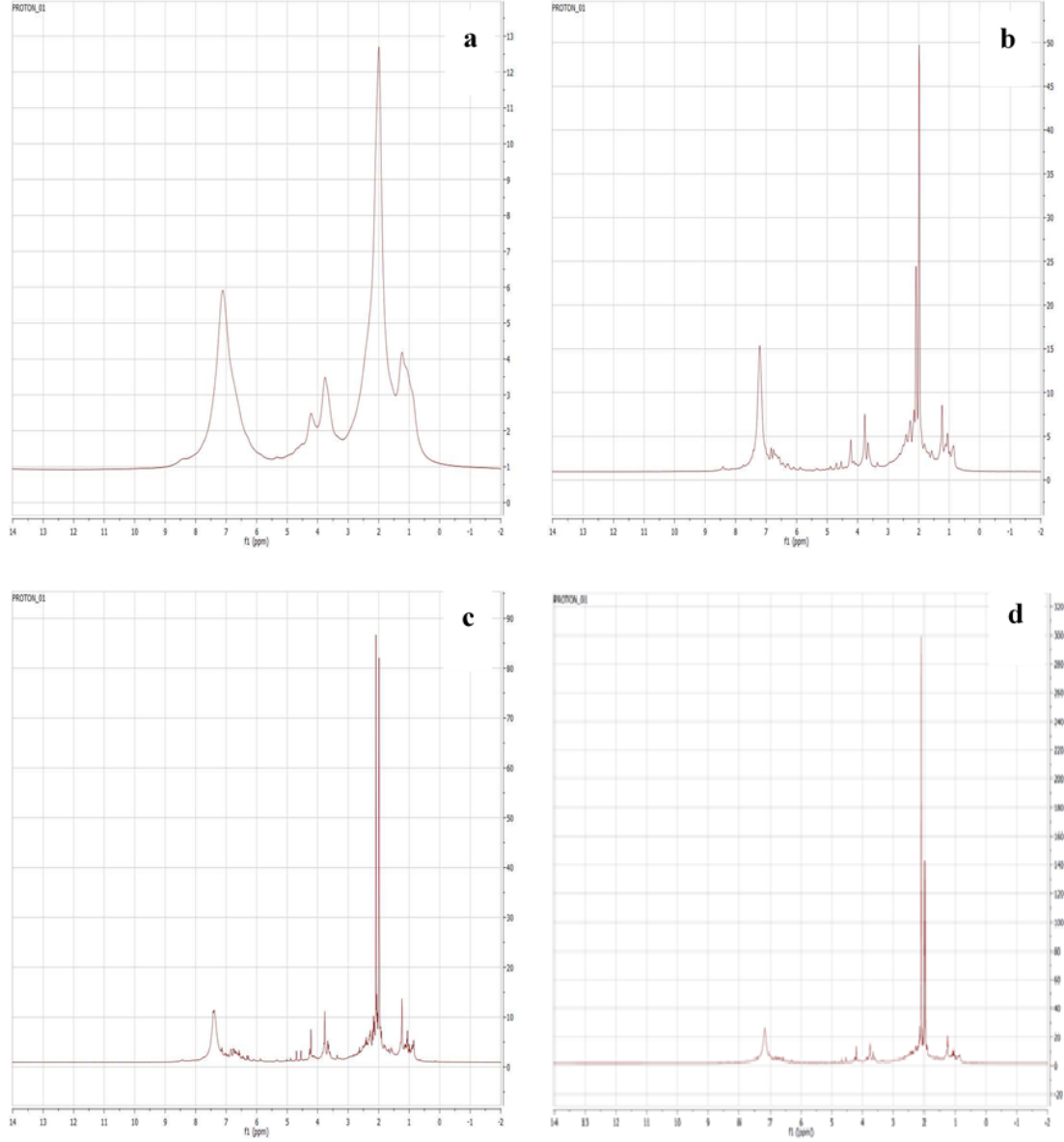


Şekil 4.47. Sıvı ürünün 400 °C kütlegece %25 oranında MCM-41, MCM-41/Al, MCM-41/Fe katalizörleri FT-IR spektrumları.

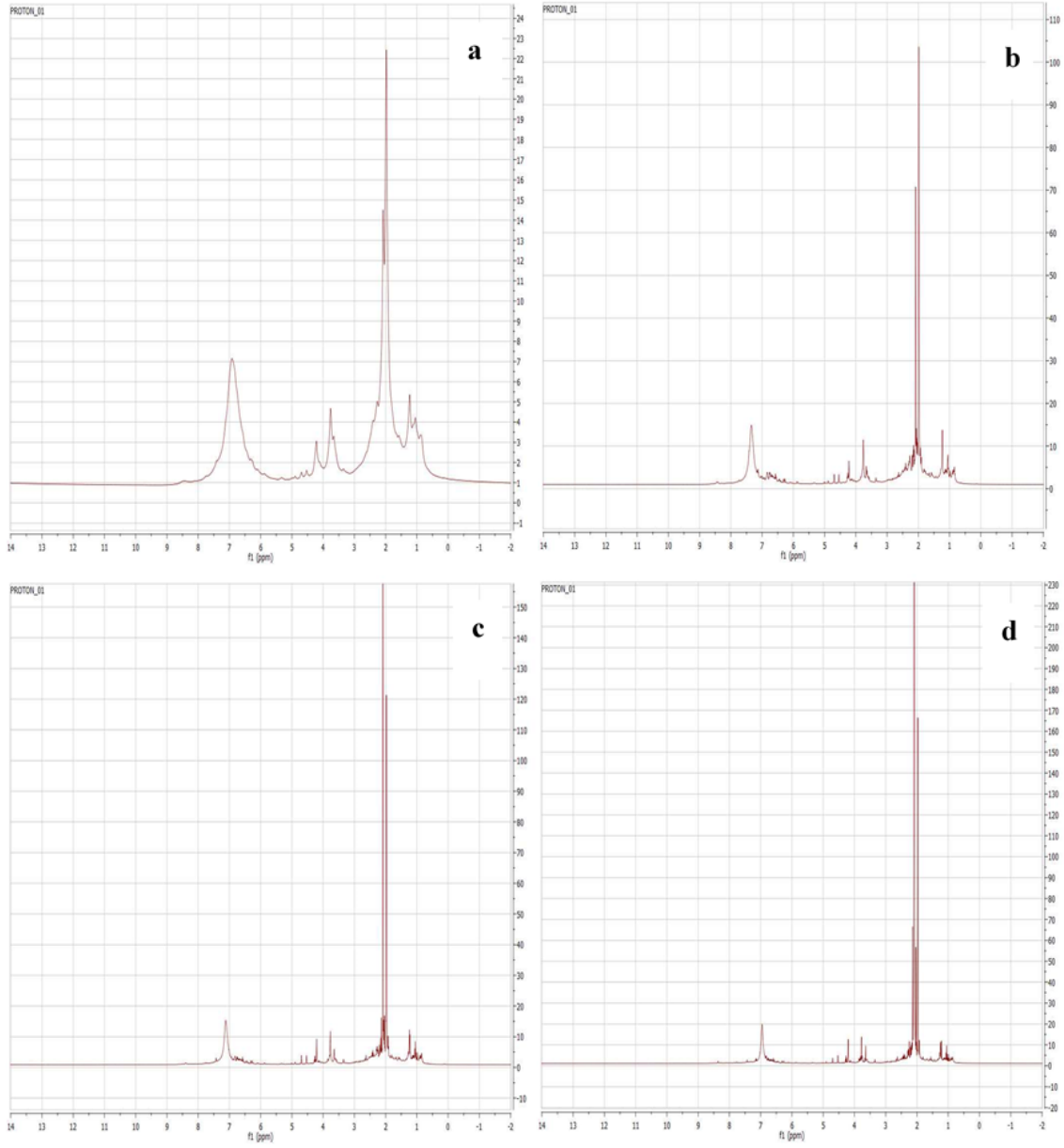
¹H NMR analiz sonuçları

Piroliz işlemi sonrası elde edilen sıvı ürünlerin 400 °C ve 500 °C'de ¹H NMR Analiz görüntüleri Şekil 4.48 ve Şekil 4.49'daki gibidir. Spektrumlarda gözlenen 6.2-8.1 ppm aralığındaki pik noktaları aromatik gruplara ait protonları, 4 ppm'deki pik metoksi (-OCH₃)

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 pikler tipik aldehit pikidir (Durak ve ark., 2019).



Şekil 4.48. Sıvı ürünün biyoyağ 400 °C ^1H NMR spektrumları a) katalizörsüz b) MCM-41 c) MCM-41/Al d) MCM-41/Fe.



Şekil 4.49. Sıvı ürünün 500 °C ^1H NMR spektrumları a) katalizörsüz b) MCM-41 c) MCM-41/Al d) MCM-41/Fe.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. Katalizör Karakterizasyon Sonuçları

Hidrotermal sıvılaştırma prosesinde farklı konsantrasyonlarda NaF/Al₂O₃ katalizörü kullanılmıştır. Yapılan analiz sonuçlarına göre reaksiyon ortamında kriliyolit oluşmaktadır. Bu XRD analiz yöntemiyle tespit edilmiştir. SEM-EDS yöntemiyle destek materyali yüzeyine yeni eklenen Na ve F birimlerinin iyi bir dağılım gösterdiği görülmüştür. Yapılan katalizör sentezinin amacına uygun olduğu tespit edilmiştir.

Piroliz prosesi için MCM-41, MCM-41/Al ve MCM-41/Fe katalizörleri sentezlenmiştir. MCM-41 katalizörünün XRD sonuçlarına göre karakteristik pikler gözlenmiş ve katalizörün doğru sentezlendiği sonucuna varılmıştır. MCM-41/Al katalizöründe yapıya tutturulan Al'un MCM-41'in yapısını bozmadığı ve yapının içerisinde homojen olarak dağılım gösterdiği görülmüştür. MCM-41/Fe katalizöründe ise yıkama işlemi sonunda Fe₂O₃ fazının oluştuğu ve bu faza ait karaktersitik piklerin tespiti yapılmıştır. Piroliz prosesi için sentezlenen katalizörlerin analiz sonuçları literetür ile uyumlu olduğu görülmüş, dolayısıyla bu katalizörlerin doğru bir şekilde sentezlendiği kabul edilmiştir.

5.2. Hidrotermal sıvılaştırma sonuçları

İlk olarak, biyokütle kaynağı olarak seçilen Crambe orientalis bitkisine bileşen analizi yapılmış ve elementel analiz uygulanmıştır. Analiz sonuçlarına göre ağırlıkça %4.81 nem, %7.29 kül olarak hesaplanmıştır. Bileşen analiz sonuçlarına göre %19.39 lignin, %39.28 selüloz, %28.89 hemiselüloz ve %0.35 organik ekstraktif madde içerdiği bulunmuştur. Elementel analiz ile hammaddenin %42,71 karbon, %5.69 hidrojen, %3.02 azot ve %48.58 oksijen içerdiği bulunmuştur. Hammaddenin ısı değeri Dulong –Petit formülü ile 13.89 Mj/kg olarak hesaplanmıştır. Ayrıca hammaddenin FT-IR ve TGA analizleri yapılarak yapısında bulunan fonksiyonel gruplar ve ısı davranışı belirlenmiştir.

İkinci aşamada, Crambe orientalis bitkisi 275, 300, 325 ve 350 °C sıcaklıklarda katalizörlü (%10'luk NaF/Al₂O₃, %30'luk NaF/Al₂O₃, %50'luk NaF/Al₂O₃) ve katalizörsüz olarak hidrotermal sıvılaştırma yöntemiyle sıvı ürünlere (ağır biyo-yag, hafif biyo-yag) ve katı kalıntı (bio-çar) dönüştürülmüştür. Elde edilen sıvı ürünler GC-MS, FT-IR, ¹H NMR ve Elementel analiz yöntemleri ile incelenmiştir. GC-MS analizi sonuçlarına göre 325 °C 30 dk. reaksiyon süresinde 134, 350 °C 30 dk. reaksiyon süresinde ise 105 farklı kimyasal bileşik tespit

edilmiştir. Yapılan denemelere göre en yüksek hafif biyoyağ ve ağır biyoyağ verimleri, 325 °C'de 30 dk. reaksiyon süresinde %30'luk NaF/Al₂O₃ katalizörünün varlığında sırası ile %8.4 ve %24.97 olarak elde edilmiştir. Elde edilen bütün sıvı ürünlerin ısı değerleri ham maddeden daha yüksek bulunmuştur. Elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR ve ¹H NMR analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları GC-MS sonuçları ile uygunluk göstermiştir.

Üçüncü aşamada, 325 °C 30 dk. reaksiyon süresinde %10'luk NaF/Al₂O₃, %30'luk NaF/Al₂O₃, %50'luk NaF/Al₂O₃ katalizörlerin kütlece %10, %25 ve %50'lik oranlarda kullanılarak toplam biyoyağ ve dönüşüme etkisi incelenmiştir. Elde edilen sıvı ürünler en fazla sıvı ürün verimi toplam biyoyağ %10'luk NaF/Al₂O₃ katalizöründen kütlece %25 oranında alınan denemede %31.03, %30'luk NaF/Al₂O₃ katalizöründen kütlece %25 oranında alınan denemede %33.39, %50'luk NaF/Al₂O₃ katalizöründen kütlece %10 oranında alınan denemede %28.49 olarak tespit edilmiştir.

Elde edilen ürünlerin elementel analiz sonuçları incelendiğinde hammaddenin ve denemeler sonunda elde edilen ürünlerin O/C oranları karşılaştırıldığında hafif biyoyağın O/C oranı hammaddeden daha düşük ağır biyoyağın O/C oranı ise hammaddeden daha yüksektir. Bu sonuç gösteriyor ki, hidrotermal sıvılaştırma işlemi sonunda önemli ölçüde oksijen uzaklaştırılmıştır. Katalizörsüz ve katalizörler vasıtası ile elde edilen biyoyağların üst ısı değerleri hammaddeden yüksek bulunmuştur. Alper ve ark., (2019) hidrotermal sıvılaştırma yöntemini kullandıkları çalışmalarında biyokütlenin KF/Al₂O₃ katalizörü varlığında en yüksek üst ısı değerini 29 MJ/kg olarak elde etmişlerdir. Bu çalışmada ise biyokütlenin NaF/Al₂O₃ katalizörü varlığında en yüksek üst ısı değeri 37.64 MJ/kg olarak hesaplanmış dolayısıyla daha yüksek bir üst ısı değeri elde edilmiştir.

5.3. Piroliz Sonuçları

Piroliz deneylerinde ilk aşamada, *Crambe orientalis* bitkisi 300, 400 ve 500 °C sıcaklıklarda katalizörlü (MCM-41, MCM-41/Al, MCM-41/Fe) ve katalizörsüz olarak piroliz yöntemiyle katı ürün (bio-çar) ve sıvı ürüne dönüştürülmüştür. Elde edilen sıvı ürünler GC-MS, FT-IR, ¹H NMR ve Elementel analiz yöntemleri ile incelenmiştir. GC-MS analizi sonuçlarına göre 400 °C'de 92, 500 °C ise 86 tane farklı kimyasal bileşik tespit edilmiştir. Yapılan denemelere göre en yüksek biyoyağ verimi, 500 °C'de MCM-41/Fe katalizörünün varlığında %10.16 olarak elde edildi. Elde edilen bütün sıvı ürünlerin üst ısı değerleri ham maddeden daha yüksek bulunmuştur. Elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR ve ¹H NMR analiz sonuçları yapılmıştır. Analiz sonuçları GC-MS sonuçları ile uygunluk göstermiştir.

İkinci aşamada 400°C’de MCM-41, MCM-41/Al, MCM-41/Fe katalizörlerin kütlece %5, %10 ve %25’lik oranlarda kullanılarak toplam biyoyağ ve dönüşüm üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sıvı ürünler en fazla sıvı ürün verimi MCM-41 katalizörlerinden kütlece %25 oranında %5.82, MCM-41/Al katalizöründen kütlece %5 oranında %6.76, MCM-41/Fe katalizöründe ise kütlece %25 oranında %10.79 oranında olduğu tespit edilmiştir. Ratnasari ve ark., (2020) piroliz yönetemi kullandıkları çalışmalarında MCM41 katalizörü varlığında hesaplanan üst ısı değeri bu tez çalışmasında elde edilen üst ısı değerleri ile benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür.

Bu çalışmada termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden hidrotermal sıvılaştırma ve piroliz yöntemleri kullanılmıştır. İki yöntem karşılaştırıldığında hidrotermal sıvılaştırma yöntemi ile elde edilen üst ısı değerinin pirolize göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan denemeler sonunda, doğada kendi halinde yetişen *Crambe orientalis* bitkisinin hidrotermal sıvılaştırma ve piroliz yöntemleriyle katalizörlü ve katalizörsüz olarak sıvı ve katı ürünlere dönüştürülmüştür. Elde edilen ürünlerin analiz sonuçlarına göre hammaddeden daha yüksek enerji değerine sahip sıvı ürünler elde edilmiştir. Tüm bu bilgiler ışığında *Crambe orientalis* bitkisinin hidrotermal sıvılaştırma ve piroliz yöntemleri ile yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Açıkgöz, C., Onay, O., Kockar, O. M., 2004. Fast pyrolysis of linseed: product yields and compositions. *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, **71** (2): 417-429.
- Adam, J., Blazso, M., Meszaros, E., Stöcker, M., Nilsen, M. H., Bouzga, A., Hustad, J.E., Gronli, M., Øye, G., 2005. Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts. *Fuel*, **84** (12): 1494-1502.
- Akalın, M. K., 2019. Biyo-yağ üretimi için mikroalgin metal halojenürler ile hidrotermal sıvılaştırılması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **34** (2): 845-854.
- Akhtar, J., Kuang, S. K., Amin, N. S., 2010. Liquefaction of empty palm fruit bunch (EPFB) in alkaline hot compressed water. *Renewable Energy*, **35** (6): 1220-1227.
- Alper, K., Tekin, K., Karagöz, S., 2019. Hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass using potassium fluoride-doped alumina. *Energy And Fuels*, **33** (4): 3248-3256.
- Angın, D., 2005. **Aspir (Charthamus tinctorius L.) tohumu pres küspesinin alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi** (doktora tezi, basılmamış). ESOGÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Anonim, 2012, Mavi Kitap, http://www.enerji.gov.tr/yayinlar_raporlar/MaviKitap-2012.pdf. Erişim tarihi: 06.01.2013.
- Anonim, 2006. TMMOB Enerji Raporu. Ankara, 122s.
- Antonakou, E., Lappas, A., Nilsen, M. H., Bouzga, A., Stöcker, M., 2006. Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals. *Fuel*, **85** (14): 2202-2212.
- Aysu T., Durak H., 2015. Catalytic pyrolysis of liquorice (Glycyrrhiza glabra L. in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and character. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **111**: 156-172,
- Beckman, D., Elliott, D. C., 1985. Comparisons of the yields and properties of the oil products from direct thermochemical biomass liquefaction processes. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **63** (1): 99-104.
- Bobleter, O., 1994. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. *Polymer Science*, **19**: 797-841.
- Bozkurt, P. A., Gedikli, Ü., 2016. Al-MCM-41 Tipi Mezogözenekli Katalizörlerin Hidrotermal ve Sonokimyasal Yöntemle Sentezi ve Katalitik Uygulaması. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, **16** (3): 521-530.
- Bridgwater, A. V., 2003. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical engineering journal*, **91** (2-3): 87-102.
- Bridgwater, A. V., 1994. Catalysis in thermal biomass conversion. *Applied Catalysis A: General*, **116**: 5-47.
- Brown, T. M., Duan, P., Savage, P. E., 2010. Hydrothermal liquefaction and gasification of Nannochloropsis sp. *Energy and Fuels*, **24** (6): 3639-3646.
- Nokkosmäki, M. I., Kuoppala, E. T., Leppämäki, E. A., Krause, A. O. I., 2000. Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapours with zinc oxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **55**: 119-131.
- Castro-Montaya, A. J., Jimenez-Gutierrez, A., 2013. *Integrated Biorefineries Design, Analysis, and Optimization*. CRC Press, Florida, USA. 461-468.
- Cemek, M., Küçük, M. M., 2001. Liquid products from Verbascum stalk by supercritical fluid extraction. *Energy Conversion And Management*, **42** (2): 125-130.

- Chen, J., 2018. Bio-oil production from hydrothermal liquefaction of *Pteris vittata* L.: Effects of operating temperatures and energy recovery. *Bioresource Technology*, **265**: 320-327.
- Chen, M., Wang, J., Zhang, M., Chen, M., Zhu, X., Min, F., Tan, Z., 2008. Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by microwave heating. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **82** (1): 145-150.
- Chen, Y., Cao, X., Zhu, S., Tian, F., Xu, Y., Zhu, C., Dong, L., 2019. Synergistic hydrothermal liquefaction of wheat stalk with homogeneous and heterogeneous catalyst at low temperature. *Bioresource Technology*, **278**: 92-98.
- Çanka Kılıç, F., 2011. Biyogaz, Önemi, Genel Durumu ve Türkiye’de ki Yeri. *Mühendis ve Makine*, **52** (617): 94-106.
- Çemrek, Ş., 2011. **Kayıp Çekirdeği Ve Kestane Kabuklarının Alternatif Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi** (yüksek lisans tezi, basılmamış). ESOGÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Çetin, A., 2014. Ülkemizin jeotermal enerji kapasitesi ve yapılabilecekler.. http://www.jeotermal.com/dokumanlar/dosyalar/ülkeminin_Jeotermal_Enerji_Kapasitesi_ve_Yapilabilecekler_AÜAegyl_yOETN_Jeoloji_Yüksek_Mühendisi.pdf. Erişim tarihi: 27.12.2017.
- Çolak, U., Durak, H., Genel, S., 2018. Hydrothermal liquefaction of Syrian mesquite (*Prosopis farcta*): Effects of operating parameters on product yields and characterization by different analysis methods. *The Journal of Supercritical Fluids*, **140**: 53-61.
- Çukurçayır, M. A., Sağır, H., 2008. Enerji Sorunu, Çevre ve Alternatif Enerji Kaynakları. https://scholar.google.com.tr/citations?view_op=view_citation&hl=tr&user=WjsyQK4AAAAJ&citation_for_view=WjsyQK4AAAAJ:roLk4NBRz8UC. Erişim tarihi: 16.11.2016.
- De Caprariis, B., Bracciale, M. P., Bavasso, I., Chen, G., Damizia, M., Genova, V., Marra, F., Pulci, G., Scarsella, M., Tai, L., De Filippis, P., 2020. Unsupported Ni metal catalyst in hydrothermal liquefaction of oak wood: Effect of catalyst surface modification. *Science of The Total Environment*, **709**: 136215.
- Delmer, D.P., Amor, Y., 1995. Cellulose biosynthesis. *Plant Cell*, **7**: 987-1000.
- Demir, M., 2013. Enerji Gıhalatı Cari Açık İlişkisi, Var Analizi İle Türkiye Üzerine Bir İnceleme. *Akademik Araştırmalar ve Çalışmalar Dergisi*, **5** (9): 2-26.
- Demirbaş, A., 2006. Effect of temperature on pyrolysis products from four nut shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **76**: 285-289.
- Durak, H., Aysu, T., 2015. Effect of pyrolysis temperature and catalyst on production of bio-oil and bio-char from avocado seeds. *Research on Chemical Intermediates*. **41** (11): 8067-8097.
- Durak, H., 2016. Pyrolysis of *Xanthium strumarium* in a fixed bed reactor: Effects of boron catalysts and pyrolysis parameters on product yields and character. *Energy Sources Part A-Recovery Utilization and Environmental Effects*. **38**: 1400-1409.
- Durak, H., 2020. Hydrothermal liquefaction of *Glycyrrhiza glabra* L.(Liquorice): Effects of catalyst on variety compounds and chromatographic characterization. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **42** (20): 2471-2484.
- Durak, H., Aysu, T., 2016. Structural analysis of bio-oils from subcritical and supercritical hydrothermal liquefaction of *Datura stramonium* L. *The Journal of Supercritical Fluids*, **108**: 123-135.
- Durak, H., Genel, S., Tunç, M., 2019. Pyrolysis of black cumin seed: Significance of catalyst and temperature product yields and chromatographic characterization. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, **42** (11): 331-350.

- Durak, H., Genel, S., 2020. Catalytic hydrothermal liquefaction of lactuca scariola with a heterogeneous catalyst: the investigation of temperature, reaction time and synergistic effect of catalysts. *Bioresource Technology*, **309**: 123375.
- Durak, H., Genel, S., 2020. Characterization of bio-oil and bio-char obtained from black cumin seed by hydrothermal liquefaction: investigation of potential as an energy source. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1-11.
- Elliott, D. C., Beckman, D., Bridgwater, A. V., Gevert, S. B., Solantausta, Y., 1991. Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: *Energy Fuels*, **5**: 399–410.
- Encinar, J. M., Gonzalez, J. F., Gonzalez, J., 2000. Fixed-Bed Pyrolysis of Cynara Cardunculus L. Product Yields and Compositions. *Fuel Process Technology*, **68**: 209- 222.
- Ertaş, M., 2010. **Bazı Artık Biyokütlelerin Yavaş Pirolizi Ve Piroliz Ürünlerinin Karakterizasyonu** (doktora tezi, basılmamış). KSÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- ETKB/EİGM (Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı/Enerji İşleri Genel Müdürlüğü)., 2019. 2018 Yılı Genel Enerji Dengesi. ETKB/EİGM. <http://www.eigm.gov.tr/tr-TR/Denge-Tablolari/Denge-Tablolari>> Erişim tarihi: 10.02.2020.
- Feng, L., Li, X., Wang, Z., Liu, B., 2021. Catalytic hydrothermal liquefaction of lignin for production of aromatic hydrocarbon over metal supported mesoporous catalyst. *Bioresource Technology*, **323**: 124569.
- Fogler, H. S., 1996. *Elements of chemical reaction engineering*, John Wiley and Sons Inc., London, 241-249.
- Garcia Alba, L., Torri, C., Samori, C., Van Der Spek, J., Fabbri, D., Kersten, S. R., Brilman, D. W., 2012. Hydrothermal treatment (HTT) of microalgae: evaluation of the process as conversion method in an algae biorefinery concept. *Energy and Fuels*, **26** (1): 642-657.
- Gediz, Oral B., Arpazlı, Fazlılar, T., 2016. Yenilenebilir Enerji Yatırımlarının Finansmanında Kamu-Özel Sektör İşbirlikleri: Rüzgâr Enerjisi Santralleri Örneği. *Optimum Ekonomi ve Yönetim Bilimleri Dergisi*, **3** (1): 99-115.
- Goyal, H. B., Seal, D., Saxena, R. C., 2008. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **12** (2): 504-517
- Gövdere, B., Can, M., 2015. Enerji Tüketimi ve Ekonomik Büyüme İlişkisi: Türkiye Örneğinde Eşbütünleşme Analizi. *Uluslararası İktisadi ve İdari Bilimler Dergisi*, **1** (2): 101-114.
- He, R., Ye, X. P., English, B. C., Satrio, J. A., 2009. Influence of pyrolysis condition on switchgrass bio-oil yield and physicochemical properties. *Bioresource Technology*, **100** (21): 5305-5311.
- Iliopoulou, E. F., Antonakou, E. V., Karakoulia, S. A., Vasalos, I. A., Lappas, A. A., Triantafyllidis, K. S., 2007. Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials: effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts. *Chemical Engineering Journal*, **134** (1): 51-57.
- Jena, U., Das, K. C., Kastner, J. R., 2011. Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis*. *Bioresource Technology*, **102** (10): 6221-6229.
- Jena, U., McCurdy, A. T., Warren, A., Summers, H., Ledbetter, R. N., Hoekman, S. K., 2015. Oleaginous yeast platform for producing biofuels via co-solvent hydrothermal liquefaction. *Biotechnology for Biofuels*, **8**: 167.
- Jin, F. M., Kishita, A., Moriya, T., Enomoto, H., 2001. Kinetics of oxidation of food wastes with H₂O₂ in supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids*, **19** (3): 251-262.

- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., 2005. Catalytic hydrothermal treatment of pine wood biomass: effect of RbOH and CsOH on product distribution. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology**, **80** (10): 1097-1102.
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., Oshiki, T., Kishimoto, T., 2005. Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: analysis of liquid products. **Chemical Engineering Journal**, **108** (1): 127-137.
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., 2005. Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment. **Fuel**, **84** (7): 875-884.
- Karaosmanoglu, F., Tetik, E., 1999. Charcoal from the pyrolysis of rapeseed plant straw-stalk. **Energy Sources**, **21**: 503-510.
- Keleş, S., 2009. **Hızlı Piroliz Yöntemi İle Fındık Kupulasının Katalitik Pirolizi Ve Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu** (doktora tezi, basılmamış). KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Kıncay, O., Utlu, Z., Ağustos, H., Akbulut, U., Açıkgöz, Ö., 2009. Combinig Trend OF Renewable Energy Sources. **Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi**, **27**: 60-82.
- Koç, E., Kaplan, E., 2008. Dünyada ve Türkiye’de genel enerji durumu-II Türkiye değerlendirmesi. **Termodinamik Dergisi**, **188**:106-118.
- Koçaslan, G., 2010. Sürdürülebilir Kalkınma Hedefi Çerçevesinde Türkiye’nin Rüzgar Enerjisi Potansiyelinin Yeri ve Önemi. **Sosyal Bilimler Dergisi**, **1**(4): 53-61.
- Koçer, N. N., Ünlü, A., 2007. Doğu Anadolu bölgesinin biyokütle potansiyeli ve enerji üretimi, Doğu Aandolu Bölgesi Araştırmaları. **Fırat Üniversitesi Doğu Araştırmaları Dergisi**, **5** (2): 175-181
- Kumar, M., Oyedun, O., Kumar, A., 2018. A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. **Energy Rev**, **81**: 1742–1770.
- Küçük, M. M., Ağırtaş, S., 1999. Liquefaction of Prangmites australis by supercritical gas extraction. **Bioresource Technology**, **69** (2): 141-143.
- Külekçi, Ö. C., 2009. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Arasında Jeotermal Enerjinin Yeri ve Türkiye Açısından Önemi. **Ankara Üniversitesi Çevrebilimleri Dergisi**, **1** (2): 83-91.
- Li, A. M., Li, X.D., Li, S. Q., Ren, Y., Chi, Y., Yan, J. H., Cen, K. F., 1999. Pyrolysis of Solid Waste in a Rotary Kiln: Influence of Final Pyrolysis Temperature on the Pyrolysis Products. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, **50**: 149-162.
- Li, D., Chen, L., Xu, D., Zhang, X., Ye, N., Chen, F., Chen, S., 2012. Preparation and characteristics of bio-oil from the marine brown alga *Sargassum patens* C. Agardh. **Bioresource Technology**, **104**: 737-742.
- Li, J., Yan, R., Xiao, B., Wang, X. and Yang, H., 2007. Infuence of temperature on the formation of oil from pyrolyzing palm oil wastes in a fixed bed reactor. **Energy and Fuels**, **21** (4): 2398-2407
- Liu, A., Park, Y., Huang, Z., Wang, B., Ankumah, R. O., Biswas, P. K., 2006. Product identification and distribution from hydrothermal conversion of walnut shells. **Energy and Fuels**, **20** (2): 446-454.
- Lu, S. M., 2016. A review of renewable energies in Taiwan. **International Journal of engineering Science and Research Technology**, **10**: 400–26.
- Maldas, D., Shiraishi, N., 1997. Liquefaction of biomass in the presence of phenol and H₂O using alkalies and salts as the catalyst. **Biomass and Bioenergy**, **12** (4): 273-279.
- McKendry, P., 2002. Energy production from biomass (part II) conversion Technologies. **Bioresource Technology**, **83** (2): 147-154.

- Minowa, T., Murakami, M., Dote, Y., Ogi, T., Yokoyama, S. Y., 1995. Oil production from garbage by thermochemical liquefaction. *Biomass and Bioenergy*, **8** (2): 117-120.
- Mohan, D., Pittman, C. U., Steele, P. H., 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy and Fuels*, **20**: 848-889.
- Nokkosmäki, M. I., Kuoppala, E. T., Leppämäki, E. A., Krause, A. O. I., 2000. Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapours with zinc oxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **55** (1): 119-131.
- Oskay, C., 2014. Sürdürülebilir Kalkınma Çerçevesinde Rüzgar Enerjisinin Önemi ve Türkiye’de Rüzgar Enerjisi Yatırımlarına Yönelik Teşvikler. *Niğde Üniversitesi İİBF Dergisi*, **7** (1): 76-94.
- Patil, V., Tran, K. Q., Giselerød, H. R., 2008. Towards sustainable production of biofuels from microalgae. *International Journal of Molecular Sciences*, **9** (7): 1188-1195,
- Quitain, A. T., Faisal, M., Kang, K., Daimon, H., Fujie, K., 2002. Low-molecular-weight carboxylic acids produced from hydrothermal treatment of organic wastes. *Journal of Hazardous Materials*, **93** (2): 209-220.
- Rahimi, A., Ulbrich, A., Coon, J. J., Stahl, S. S., 2014. Formic-acid-induced depolymerization of oxidized lignin to aromatics. *Nature*, **515**: 249-252.
- Ratnasari, D. K., Yang, W., Jönsson, P. G., 2020. Catalytic Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass: The Influence of the Catalyst Regeneration Sequence on the Composition of Upgraded Pyrolysis Oils over a H-ZSM-5/Al-MCM-41 Catalyst Mixture. *ACS omega*, **5** (45): 28992-29001.
- Scott, D. S., Piskorz, J., Radlein, D. A. G., 1992. Pyrolysis of agricultural and forest wastes. *Emerging Technologies for Materials and Biomass*, **24**: 422-436
- Shuai, L., Amiri, M. T., Questell-Santiago, Y. M., Héroguel, F., Li, Y., Kim, H., Meilan, R., Chapple, C., Ralph, J., Luterbacher, J. S., 2016. Formaldehyde stabilization facilitates lignin monomer production during biomass depolymerization. *Science*, **354**: 329-333.
- Şahin, R. Z. Y., 2021. Understanding the Effect of Calcination Process on the Mesoporous MCM-41 Material Morphology. *Journal of the Turkish Chemical Society Section B: Chemical Engineering*, **4** (2), 27-34.
- ŞENPINAR, A., GENÇOĞLU, M. T., 2006. Yenilenebilir enerji kaynaklarının çevresel etkileri açısından karşılaştırılması. *Fırat Üniversitesi Doğu Araştırmaları Dergisi*, **4** (2): 49-54.
- Şensöz, S., Kaynar, İ., 2006. Bio-Oil Production from Soybean (*Glycine max* L.); Fuel Properties of Bio-Oil. *Industrial Crops and Products*, **23**: 99-105.
- Tarla Bitkileri Merkez Araştırma Enstitüsü, 2014. Çeşit kataloğu https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tarlabitkileri/Belgeler/cesit_katalogu.pdf. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Erişim tarihi: 11.11.2021.
- T.C. Milli Eğitim Bakanlığı (MEB), 2012. “Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Önemi”. <http://www.solar-academy.com/menus/Yenilenebilir-Enerji-Teknolojileri-Kaynaklari> Erişim tarihi: 29.01.2018.
- Tekin, K., Karagöz, S., Bektaş, S., 2012. Hydrothermal liquefaction of beech wood using a natural calcium borate mineral. *The Journal of Supercritical Fluids*. **72**: 134-139.
- Thiruvendakam, S., Izhar, S., Yoshida, H., Danquah, M. K., Harun, R., 2015. Process application of Subcritical Water Extraction (SWE) for algal bio-products and biofuels production. *Applied Energy*. **154**: 815-828.
- Toor, S. S., Rosendahl, L., Rudolf, A., 2011. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water Technologies. *Energy*, **36** (5): 2328-2342.

- Uluatam, E., 2010. “ Yenilenebilir Enerji Teşvikleri, Türkiye”. Odalar ve Borsalar Birliği (TOBB), <https://www.tobb.org.tr/ekonomikforum/Sayfalar/Ekim2010.php>
Erişim tarihi: 29.01.2018.
- Varol, E. A., Pütün, E., Pütün A. E., 2007. Slow pyrolysis of pistachio shell, *Fuel*, **86** (12): 1892–1899.
- Vigouroux, R. Z., 2001. **Pyrolysis of Biomass** (doktora tezi, basılmamış). Kungl Tekniska Högskolan, Royal Institute of Technology, Stockholm.
- Vitolo, S., Bresci, B., Seggiani, M., Gallo, M. G., 2001. Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: Behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles. *Fuel*, **80**: 17-26.
- Wan, B., Li, W., Sun, W., Liu, F., Chen, B., Xu, S., Chen, W., Yi, A., 2020. Synthesis of Cryolite (Na₃AlF₆) from Secondary Aluminum Dross Generated in the Aluminum Recycling Process. *Materials*, **13** (17): 3871.
- Wu, G., Heitz, M., 1995. Catalytic mechanism of Cu²⁺ and Fe³⁺ in alkaline O₂ oxidation of lignin. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **15** (2): 189-202.
- Yang, Y. Q., Tye, C. T., Smith, K. J., 2008. Influence of MoS₂ catalyst morphology on the hydrodeoxygenation of phenols. *Catalysis Communications*, **9** (6): 1364-1368.
- Yanık, J., Kornmayer, C., Saglam, M., Yüksel, M., 2007. Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. *Fuel Processing Technology*, **88** (10): 942-947.
- Yin, S., Tan, Z., 2012. Hydrothermal liquefaction of cellulose to bio-oil under acidic, neutral and alkaline conditions. *Applied Energy*, **92**: 234-239.
- Ying, G. A. O., Chen, H. P., Jun, W. A. N. G., Tao, S. H. I., Hai-Ping, Y. A. N. G., Xian-Hua, W. A. N. G., 2011. Characterization of products from hydrothermal liquefaction and carbonation of biomass model compounds and real biomass. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **39** (12): 893-900.
- Yücedağ, E., Durak, H., 2019. Bio-oil and bio-char from lactuca scariola: significance of catalyst and temperature for assessing yield and quality of pyrolysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1-14.
- Zaitseva, Y. N., Yakimov, I. S., Kirik, S. D., 2013. Thermal Transformations in the System NaF/Al₂O₃-CaF₂-AlF₃ and X-Ray Diffraction Control of Ca-Containing Electrolytes for Aluminum Production. *Open Journal of Metal*, 2013.
- Zhang, X., Wilson, K., Lee, A. F., 2016. Heterogeneously catalyzed hydrothermal processing of C₅-C₆ sugars. *Chemical Reviews*, **116**: 12328–12368.
- Zhong, C., Wei, X., 2004. A comparative experimental study on the liquefaction of wood. *Energy*, **29**: 1731–1741.
- Zhou, C. H., Xia, X., Lin, C. X., Tong, D. S., Beltramini, J., 2011. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels. *Chemical Society Reviews*, **40** (11): 5588-5617.
- Zou, S., Wu, Y., Yang, M., Li, C., Tong, J., 2010. Bio-oil production from sub-and supercritical water liquefaction of microalgae *Dunaliella tertiolecta* and related properties. *Energy and Environmental Science*, **3** (8): 1073-1078.

EKLER

Ek 1. Crambe Orientalis'in hidrotermal sıvılaştırma yöntemiyle elde edilen ürünlerin, katalizörlü ve katalizörsüz farklı sıcaklıklarda dönüşümü ve dağılımı

	Hafif Biyo-yağ(%)	Ağır Biyo-yağ(%)	Katı (%)	Toplam Biyo-yağ(%)
275 °C Katalizörsüz	6.51	20.73	15.24	27.24
300 °C Katalizörsüz	6.70	21.65	12.31	28.36
325 °C Katalizörsüz	7.96	24.07	11.27	32.04
350 °C Katalizörsüz	7.38	18.23	12.50	25.61
275 °C NaF (10)	5.84	19.84	18.87	25.67
300 °C NaF (10)	6.29	20.86	14.53	27.14
325 °C NaF (10)	7.50	23.53	13.12	31.03
350 °C NaF (10)	6.41	17.19	13.65	23.60
275 °C NaF (30)	6.76	21.89	12.28	28.65
300 °C NaF (30)	7.12	23.09	9.56	30.21
325 °C NaF (30)	8.40	24.98	8.52	33.38
350 °C NaF (30)	7.80	20.58	10.05	28.39
275 °C NaF (50)	6.24	18.19	14.71	24.43
300 °C NaF (50)	6.50	19.23	11.12	25.73
325 °C NaF (50)	7.72	19.80	10.33	27.52
350 °C NaF (50)	6.82	14.74	11.41	21.56

Ek 2. Crambe Orientalis'in hidrotermal sıvılaştırma yoluyla elde edilen ürünlerin, reaksiyon süresinin etkisi dönüşümü ve dağılımı

	Toplam biyo-yağ(%)	Katı ürün(%)	Gaz ürün(%)
Katalizörsüz (0 min.)	31.55	15.38	53.07
Katalizörsüz (15 min.)	32.74	11.59	55.68
Katalizörsüz (30 min.)	32.04	11.27	56.69
Katalizörsüz (60 min.)	29.88	12.75	57.38
NaF %10 (0 min.)	29.27	12.69	58.03
NaF %10 (15 min.)	28.81	13.24	57.95
NaF %10 (30 min.)	31.03	13.12	55.85
NaF %10 (60 min.)	27.51	13.64	58.86
NaF %30 (0 min.)	28.74	9.77	61.50
NaF %30 (15min.)	30.60	11.69	57.71
NaF %30 (30 min.)	33.38	10.24	56.39
NaF %30 (60 min.)	26.98	12.39	60.63
NaF %50 (0min.)	32.72	13.56	53.72
NaF %50 (15 min.)	30.20	11.79	58.01
NaF %50 (30 min.)	27.52	10.33	62.15
NaF %50 (60 min)	25.21	11.85	62.94

Ek 3. Crambe Orientalis'in hidrotermal sıvılaştırma yoluyla elde edilen ürünlerin, katalizör miktarının etkisi dönüşümü ve dağılımı

325 °C 30 dk. beklemeli	Toplam biyo-yağ(%)	Katı ürün(%)	Gaz ürün(%)
NaF %10 (%10 oran)	28.62	12.76	58.62
NaF %10 (%25 oran)	31.03	13.12	55.85
NaF %10 (%50 oran)	25.80	13.92	60.28
NaF %30 (%10 oran)	31.30	11.59	57.11
NaF %30 (%25 oran)	33.38	8.52	58.10
NaF %30 (%50 oran)	22.95	11.84	65.22
NaF %50 (%10 oran)	28.49	12.35	59.16
NaF %50 (%25 oran)	27.52	10.33	62.15
NaF %50 (%50 oran)	25.53	11.45	63.02

Ek 4. Crambe Orientalis'in Piroliz yöntemiyle elde edilen ürünlerin, katalizörlü ve katalizörsüz farklı sıcaklıklarda dönüşümü ve dağılımı

	Sıvı ürün (%)	Katı (%)	Gaz Ürün (%)
300 °C Katalizörsüz	5.51	32.67	61.81
400 °C Katalizörsüz	5.29	27.53	67.18
500 °C Katalizörsüz	6.37	26.25	67.38
300 °C MCM-41	6.22	35.85	57.93
400 °C MCM-41	5.82	30.57	63.61
500 °C MCM-41	7.29	29.62	63.09
300 °C MCM-41/Al	7.20	33.39	59.41
400 °C MCM-41/Al	6.60	28.59	64.80
500 °C MCM-41/Al	8.52	27.19	64.29
300 °C MCM-41/Fe	9.37	30.79	59.82
400 °C MCM-41/Fe	7.77	26.51	65.72
500 °C MCM-41/Fe	10.16	24.14	65.70

Ek 5. Crambe Orientalis'in hidrotermal sıvılaştırma yoluyla elde edilen ürünlerin, katalizör miktarının etkisi dönüşümü ve dağılımı

400 °C	Sıvı ürün (%)	Katı ürün (%)	Gaz ürün (%)
MCM-41 (%5)	5.55	32.00	62.45
MCM-41 (%10)	5.29	30.57	64.15
MCM-41 (%25)	5.82	30.88	63.30
MCM-41/Al (%5)	6.76	31.01	62.23
MCM-41/Al (%10)	6.60	28.60	64.80
MCM-41/Al (%25)	6.58	29.10	64.32
MCM-41/Fe (%5)	8.83	30.78	60.39
MCM-41/Fe (%10)	7.77	26.51	65.72
MCM-41/Fe (%25)	10.79	29.98	59.24



ÖZ GEÇMİŞ

2001 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği bölümünü kazandı ve 2005 yılında mezun oldu. Yine 2005 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı, 2008 yılında mezun oldu. 2017 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Anabilim Dalında doktora eğitimine başladı. Halen doktora eğitimine devam etmektedir.



VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 25/01/2022

Tez Başlığı / Konusu:

Biyokütlenin Piroлиз Ve Hidrotermal Yöntemle Farklı Katalizör Sistemleri Kullanılarak Sıvılaştırılması,
Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyonu

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 115 sayfalık kısmına ilişkin, 25/01/2022. tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı %19 (yüzde Ondokuz) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Materyal ve yöntem hariç,
- Kaynaklar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

25/01/2022

Adı Soyadı: Salih GENEL

Öğrenci No: 17910002085

Anabilim Dalı: KİMYA

Programı: KİMYA

Statüsü: ☐ Yüksek Lisans

☒ Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR

ENSTİTÜ ONAY
UYGUNDUR

Doç. Dr. Halil DURAK