



ATIK ZEYTİN KÜSPESİNİN DEĞERLİ ÜRÜNLERE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ

Tolgahan EVCİL

**2022
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Kubilay TEKİN**

ATIK ZEYTİN KÜSPESİNİN DEĞERLİ ÜRÜNLERE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ

Tolgahan EVCİL

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Kubilay TEKİN**

**KARABÜK
Ocak 2022**

Tolgahan EVCİL tarafından hazırlanan “ATIK ZEYTİN KÜSPESİNİN DEĞERLİ ÜRÜNLERE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Kubilay TEKİN

.....

Tez Danışmanı, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 24/01/2022

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Selhan KARAGÖZ (KBÜ)

.....

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

.....

Üye : Doç. Dr. Kubilay TEKİN (KBÜ)

.....

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

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü



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

Tolgahan EVCİL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ATIK ZEYTİN KÜSPESİNİN DEĞERLİ ÜRÜNLERE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ

Tolgahan EVCİL

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Kubilay TEKİN

Ocak 2022, 62 sayfa

Yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biyokütle hidrotermal sıvılaştırma yöntemi ile değerli kimyasallara ya da sıvı yakıtlara dönüştürülebilmektedir. Bu tez çalışmasında zeytinyağı endüstrisinin bir atığı olan zeytin küspesinin farklı sıcaklıklarda (250, 270, 300 ve 330 °C) ve bekleme sürelerinde (5, 15, 30 ve 60 dk) hidrotermal sıvılaştırılması gerçekleştirilmiştir. Kullanılan metal klorürlerin ($AlCl_3$ ve $SnCl_2$) ürün verimlerine ve bileşimlerine etkisi optimum koşullarda (300 °C ve 15 dk) araştırılmıştır. Katalitik olmayan deneylerden elde edilen biyo-yag ve biyo-çar verimleri ağırlıkça % 30,8 ve % 31,8 olarak bulunmuştur. Metal klorürlerin kullanımı biyo-yag veriminin düşmesine ve biyo-çar veriminin artmasına neden olmuştur. Deneyler katalizörlü ve katalizörsüz olarak aynı koşullarda çözgen olarak metanol kullanılarak da gerçekleştirilmiştir. Katalitik olmayan süperkritik metanol sıvılaştırılmasında (SCMEL) biyo-yag verimi ağırlıkça % 33,5 olarak bulunmuştur. $AlCl_3$ kullanıldığında verim ağırlıkça % 40,3'e yükselmiş ancak $SnCl_2$ kullanıldığında ise biyo-yag verimi üzerinde neredeyse hiçbir etki gözlenmemiştir.

HTL deneylerinde elde edilen biyo-yağların ısı değeri, buna karşılık gelen SCMEL deneylerinde elde edilenlerden daha yüksek hesaplanmıştır, en yüksek ısı değeri ise 34 MJ/kg olarak $AlCl_3$ ile elde edilmiştir.

HTL deneylerinde başlıca biyo-yağ bileşenlerini fenoller ve ketonlar oluştururken, SCMEL deneylerinde esterler biyo-yağlarda en fazla bulunan bileşikler olarak karşımıza çıkmaktadır.

Anahtar Sözcükler : Hidrotermal sıvılaştırma, süperkritik metanol, atık biyokütle, metal klorürler, zeytin küspesi.

Bilim Kodu : 90322

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

CONVERSION OF WASTE OLIVE BAGASSE INTO VALUABLE PRODUCTS

Tolgahan EVCİL

Karabük University

Institute of Graduate Programs

Department of Environmental Engineering

Thesis Advisor:

Assoc. Prof. Dr. Kubilay TEKİN

January 2022, 62 pages

Biomass, one of the renewable energy sources, can be converted into valuable chemical or liquid fuels by using hydrothermal liquefaction process. In this thesis, the hydrothermal liquefaction (HTL) of olive oil residues which is a waste of oil olive industry, was conducted at various temperatures (250, 270, 300, and 330 °C) and residence times (5, 15, 30, and 60 min). The effect of metal chlorides (AlCl_3 and SnCl_2) on product yields and compositions was investigated under optimum conditions (300 °C for 15 min). Bio-oil and solid residue yields from the non-catalytic run were 30,8 and 31,8 wt%, respectively. Use of metal chlorides led to decreased bio-oil yields and increased bio-char yields. Experiments were also carried out using methanol, with and without catalysts, and under identical conditions. The bio-oil yield from the non-catalytic supercritical methanol liquefaction (SCMEL) was 33,5 wt%, increasing to 40,3 wt% with AlCl_3 , however, SnCl_2 had almost no effect on bio-oil yield.

The heating values of bio-oils from HTL runs were higher than those of corresponding SCMEL runs, and the highest heating value of bio-oil was obtained as 34 MJ/kg with AlCl_3 . Phenols and ketones were major bio-oil components in the HTL runs, whereas esters were the most abundant compounds in bio-oils from SCMEL runs.

Key Word : Hydrothermal liquefaction, supercritical methanol, waste biomass, metal chlorides, olive bagasse.

Science Code : 90322



TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının danışmanlığını üstlenen, birlikte çalışmaktan onur ve mutluluk duyduğum, tüm akademik yaşamım içerisinde ihtiyaç duyduğum desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve çalışmalarına her daim bilimsel açıdan yön veren sayın değerli hocam Doç. Dr. Kubilay TEKİN'e en içten duygularıyla teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Akademik hayatta ilerlemem için beni her zaman teşvik eden, engin bilgi ve tecrübeleri ile bu süreçte yolumu aydınlatan kıymetli saygıdeğer hocam Prof. Dr. Selhan KARAGÖZ'e en derin ve içten şükranlarımı sunarım.

İhtiyaç duyduğum her konuda ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, yapmış olduğu analizler için sayın hocam Prof. Dr. Suat UÇAR'a da teşekkürlerimi iletmek isterim.

Bugünlere gelebilmem için maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, mutluluğum için kendi mutluluğundan ve refahından fedakarlık eden, her ne olursa olsun yanımda olan çok değerli aileme; babam Selçuk EVCİL'e, annem İlknur EVCİL'e ve abim Muratcan EVCİL'e bana vermiş oldukları emeklerinden dolayı minnet ve şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
GENEL BİLGİLER	3
2.1. ENERJİ.....	3
2.1.1. YENİLENEMEZ (FOSİL) ENERJİ KAYNAKLARI	3
2.1.1.1. Kömür	4
2.1.1.2. Petrol.....	4
2.1.1.3. Doğal Gaz	5
2.1.1.4. Nükleer Enerji.....	6
2.1.2. YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI.....	7
2.1.2.1. Güneş Enerjisi.....	7
2.1.2.2. Jeotermal Enerji	8
2.1.2.3. Hidroelektrik Enerji	9
2.1.2.4. Dalga (Gel-Git) Enerjisi	9
2.1.2.5. Hidrojen Enerjisi.....	9
2.1.2.6. Rüzgar Enerjisi	10

2.1.2.7. Biyokütle Enerjisi	10
BÖLÜM 3	12
3.1. KATI ATIK.....	12
3.1.1. Evsel Katı Atıklar	12
3.1.2. Endüstriyel Katı Atıklar.....	13
3.1.3. Tehlikeli Atıklar.....	13
3.1.4. Tıbbi Atıklar	13
3.1.5. Tarımsal ve Bahçe Atıkları.....	13
3.1.6. İnşaat ve Moloz Atıkları	14
3.1.7. Özel Atıklar	14
3.2. ZEYTİN KÜSPESİ (PİRİNA)	15
3.2.1. Zeytin Küspesinin Kullanım Alanları.....	16
BÖLÜM 4	17
HİDROTERMAL İŞLEMLER	17
4.1. HİDROTERMAL KARBONLAŞTIRMA.....	19
4.1.2. HİDROTERMAL GAZLAŞTIRMA	19
4.1.3. HİDROTERMAL SIVILAŞTIRMA.....	20
BÖLÜM 5	23
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	23
5.1. HAMMADDE	23
5.2. HİDROTERMAL SIVILAŞTIRMA DENEYLERİ	23
5.3. ANALİZLER.....	27
5.3.1. Nem Tayini	28
5.3.2. Uçucu Madde Tayini	28
5.3.3. Kül Tayini.....	29
BÖLÜM 6	30
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	30
6.1. ZEYTİN KÜSPESİNİN HİDROTERMAL SIVILAŞTIRILMASI.....	30

Sayfa

6.1. Biyo-yağ ve Biyo-çar Verimlerine Sıcaklık ve Bekleme Sürelerinin Etkisi	30
6.1.2. Metal Klorür Katalizörlerinin Hidrotermal ve Süperkritik Metanol Sıvılaştırılması ile Biyo-yağ ve Biyo-çar Verimine Etkisi	32
6.2. Biyo-yağ ve Biyo-çar Ürünlerin Özellikleri	34
6.2.1. HTL İşleminden Elde Edilen Biyo-yağların ve Biyo-çarların Kısmi ve Nihai Analizleri	34
6.2.2. HTL ve SCMEL İşlemlerinden Elde Edilen Biyo-yağ ve Biyo-çarların Kısmi ve Nihai Analizleri	38
6.2.3. Biyo-yağların Bileşimi.....	43
BÖLÜM 7	49
SONUÇLAR	49
KAYNAKLAR	53
TEZDEN ÇIKAN YAYIN.....	61
ÖZ GEÇMİŞ	62

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 4.1. Suyun sıcaklık basınç faz diyagramı.....	17
Şekil 5.1. Parr Otoklav	23
Şekil 5.2. HTL sıcaklık basınç grafiği a) Katalizörsüz, b) $AlCl_3$, c) $SnCl_2$	25
Şekil 5.3. SCMEL sıcaklık basınç grafiği a) Katalizörsüz, b) $AlCl_3$, c) $SnCl_2$	26
Şekil 6.1. Biyo-yağ verimlerine sıcaklık ve sürenin etkisi.....	31
Şekil 6.2. HTL işleminden elde edilen biyo-yağ ve biyo-çar verimleri.	32
Şekil 6.3. SCMEL işleminden elde edilen biyo-yağ ve biyo-çar verimleri	33
Şekil 6.4. Van Krevelen grafiği.....	42
Şekil 6.5. Katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen a) HTL ve b) SCMEL işlemlerinden elde edilen biyo-yağların sınıflandırılması.....	44

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Doğal gazın yapısında bulunan çeşitli gaz miktarları	6
Çizelge 3.1. Pirininin yapısında bulunan bileşikler	16
Çizelge 4.1. Suyun fizikokimyasal özellikleri sıcaklık ve basınç etkenlerine bağlı olarak değişimi	18
Çizelge 4.2. Hidrotermal işlemler ve sıcaklık aralıkları	18
Çizelge 6.1. Hidrotermal işlemde elde edilen biyo-yagların kısmi ve nihai analizler	35
Çizelge 6.2. Zeytin küspesi ve zeytin küspesinden HTL işlemi ile farklı sıcaklık ve sürelerde elde edilen biyo-çarların özellikleri	37
Çizelge 6.3. Katalizörsüz ve katalizörlü HTL ve SCMEL işlemlerinden elde edilen biyo-yagların özellikleri	39
Çizelge 6.4. Katalizörsüz ve katalizörlü HTL ve SCMEL işlemlerinden elde edilen biyo-çarların özellikleri	41
Çizelge 6.5. Karbon geri kazanım yüzdeleri	43
Çizelge 6.6. Zeytin küspesinden elde edilen biyo-yagların (300 ve 15 dk) içerikleri	46

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

C	: karbon
H	: hidrojen
S	: kükürt
O	: oksijen
N	: azot
CO ₂	: karbondioksit
CH ₄	: metan
NO ₂	: azotdioksit
NO _x	: azot oksitler
SO _x	: kükürt oksitler
CO	: karbonmonoksit
H ₂ O	: su
g	: gram
mL	: mililitre
mg	: miligram
J	: joule
w/m ²	: enerji akı yoğunluğu birimi
kw/h	: kilowatt-saat
kg	: kilogram
mPa	: megapaskal
°C	: santigrat
g.cm ⁻³	: özkütle
dk	: dakika

KISALTMALAR

EIA	: Enerji Bilgi Yönetimi
UNEP	: Birleşmiş Milletler Çevre Programı
PAH	: Poliaromatik Hidrokarbonlar
HTC	: Hidrotermal Karbonlaştırma
ÜİD	: Üst Isıl Değer
LPG	: Sıvılaştırılmış Petrol Gazı
HTL	: Hidrotermal Sıvılaştırma
SCMEL	: Süperkritik Metanol Sıvılaştırması
GC-MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
Rb ₂ CO ₃	: rubidyum karbonat
Cs ₂ CO ₃	: sezyum karbonat
AlCl ₃	: alüminyum klorür
SnCl ₂	: kalay (II) klorür
K ₂ CO ₃	: potasyum karbonat
Na ₂ CO ₃	: sodyum karbonat
KOH	: potasyum hidroksit
NaOH	: sodyum hidroksit
Ca(OH) ₂	: kalsiyum hidroksit
RbOH	: rubidyum hidroksit
CsOH	: sezyum hidroksit
CH ₂ Cl ₂	: diklorometan
Na ₂ SO ₄	: sodyum sülfat

BÖLÜM 1

GİRİŞ

İnsanoğlu dünyada var olmaya başladığı günden beri yaşamını devam ettirmek adına beslenme, ısınma ve enerji elde etmek için çeşitli faaliyetlerde bulunmuştur. Özellikle sanayi devriminden sonra endüstrinin gelişmesi ve sürekli artan insan nüfusu nedeniyle enerjiye duyulan ihtiyaç ve kullanılan enerji miktarı da artmıştır.

Dünya ülkeleri ihtiyaç duydukları enerjiyi fosil kaynaklardan sağlamıştır. Yüzyıllardır insanoğlunun enerji ihtiyaçları için fosil yakıtları kullanması sonucunda atmosfere karbondioksit (CO_2), azot oksitler (NO_x), kükürt oksitler (SO_x), metan (CH_4) ve karbonmonoksit (CO) gibi zararlı gazlar salınmaktadır. Araç egzoz gazları, fabrika bacalarından çıkan gazlar, dünya savaşları ve meydana gelen nükleer felaketler vb. etmenler bu birikime sebep olmaktadır. Oluşan bu zararlı gazlar öncelikle doğanın kirlenmesine, ozon tabakasının incelmeye, sera etkisine ve buna bağlı olarak küresel ısınmaya neden olmaktadır. İklim değişikliği ve küresel ısınmanın temel sebeplerinden biri olan CO_2 gazının miktarının kontrol altında tutulabilmesi çok önem arz etmektedir. Sanayi devriminden bu yana 21. Yüzyılın sonlarına doğru CO_2 salınımının iki katına çıkacağı ve küresel sıcaklığın 1,5-4,5 °C artacağı tahmin edilmektedir [1].

Teknolojinin gelişimi ile birlikte ülkeler; sürdürülebilir kalkınmayı sağlayabilmek, fosil yakıtların tüketimini azaltabilmek, aynı zamanda dışa bağımlılığı minimuma indirgeyerek yer altı zenginliklerini koruyabilmek ve bizden sonraki nesillere daha iyi bir gelecek bırakabilmek adına son yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmişlerdir. Biyokütle; enerji eldesi için kullanılan fosil yakıtlara alternatif olarak kullanım potansiyelinin yüksek olması, maliyetinin ucuz olması ve doğada bol miktarda bulunması sebebiyle önemli bir yenilenebilir enerji kaynağı olarak görülmektedir.

Biyokütle; dünya üzerinde yakın zamanda yaşamış olan ya da hala yaşamını devam ettiren tüm canlı türlerini ve bu canlıların atıklarını içeren, yapısına aldığı güneş enerjisini kimyasal enerji olarak bağlarında depoladığı organik maddeler şeklinde tanımlanabilir [2]. Temiz ve çevre dostu olan biyokütle günümüzde küresel çapta yıllık enerji ihtiyacının yaklaşık % 10'unu (5×10^{19} kJ) karşılamaktadır. Biyokütleden enerji elde edebilmek için termokimyasal dönüşüm süreçleri uygulanmaktadır. Enerji elde etme işlemi sırasında küresel ısınmaya sebep olan CO₂ gazı açığa çıkmaktadır. Fakat oluşan bu CO₂ bitkinin fotosentez yapmak için yapısına aldığı atmosferde bulunan CO₂'tir. Bu yüzden biyokütle kullanımı sonucunda atmosfere fazladan CO₂ gazı salınmadığı düşünülmektedir.

Hazırlamış olduğumuz bu tez çalışmada, zeytinyağı endüstrisinin atığı olan zeytin küspesinin hidrotermal sıvılaştırma yöntemi kullanılarak değerli ürünlere dönüştürülmesine yönelik çalışma yapılmıştır.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. ENERJİ

Modern toplumun gelişiminin temelini oluşturan enerji, bir cismin iş yapabilme yeteneği olarak tanımlanmaktadır [3]. Dünya nüfusundaki hızlı artış, modernleşme ve gelişen sanayileşmenin bir sonucu olarak enerjiye duyulan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Dünya üzerinde ihtiyaç duyulan enerjinin elde edilebilmesi için çoğunlukla fosil yakıtlar kullanılmaktadır. Ülkemizde de enerji ihtiyacının büyük bir çoğunluğu sanayileşme ile birlikte fosil yakıtlar kullanılarak elde edilmektedir.

Enerji kaynakları yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları olmak üzere iki ana başlık altında toplanmaktadır. Yenilenemez (fosil) enerji kaynakları; milyonlarca yıl boyunca uygun koşullar altında oluşmuş (petrol, kömür, doğal gaz), kullanıldığı zaman tükenerek tekrar kullanılamayan enerji kaynaklarıdır. Yenilenebilir enerji kaynakları ise sürekli devam eden doğal süreçlerdeki var olan enerji akışından elde edilen enerjidir.

2.1.1. YENİLENEMEZ (FOSİL) ENERJİ KAYNAKLARI

Yenilenemeyen (fosil) enerji kaynaklarının büyük bir çoğunluğunu kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil yakıtlar ve nükleer enerji kaynakları oluşturmaktadır. Fosil yakıtlar; milyarlarca yıl önce yaşamları sonlanmış olan bitki ve hayvan kalıntılarının yer kabuğunun altında oksijensiz ortamda sıcaklık ve basıncın etkisiyle oluşan, yapısında karbon, kükürt ve azot bulunduran enerji kaynaklarıdır [4].

2.1.1.1. Kömür

Kömür bitki kalıntılarının milyonlarca yıl boyunca yüksek basınç ve sıcaklık altında, bataklık ortamında çeşitli inorganik mineraller ile üst üste yığılarak birikmesi sonucunda oluşan tortul bir kayadır. Gerçekleşen bu jeokimyasal sürece de kömürleşme denmektedir. Yapısında yüksek miktarda karbon (C) ile az miktarda hidrojen (H), kükürt (S), oksijen (O) ve azot (N) içeren elementlerle birlikte silt, kil mineralleri, kuvars gibi inorganik maddeler de bulunmaktadır. Kömür yapısında içerdiği karbon miktarına göre linyit, kısmen alt bitümlü kömür, bitümlü kömür ve antrasit olmak üzere dört çeşide ayrılır [5]. Dünya Enerji Konseyi'nin yapmış olduğu teknik araştırmalara göre yerkürede bulunan toplam kömür rezervlerinin yaklaşık 892 milyar ton olduğu tahmin edilmektedir [6]. Dünyadaki kömür rezervlerinin büyük bir çoğunluğu Asya ve Amerika kıtalarında bulunmaktadır.

Dünyada diğer fosil yakıtlara oranla çok daha fazla miktarda bulunması, çıkartılıp işlenmesinin daha kolay olması ve işleme maliyetinin düşük olması, aynı zamanda kömürün ısı değeri yüksek olmasından dolayı insanlar kömürü geçmişte ısınmak için kullanmışken sanayi devriminden sonra hem ısınmak hem de enerji elde etmek için kullanmışlardır. Fakat kömürün yakılması sonucunda açığa çıkan CO₂, CH₄, NO_x ve SO_x gibi zararlı gazlar hava kirliliğine yol açmaktadır. Ayrıca yapısında bulunan kükürt ve azot sebebi ile yakma işlemi sonucunda oluşan NO_x, SO_x ve CO gazları sera etkisi yaratarak ozon tabakasının incelmeye hatta delinmesine neden olmaktadır [4]. Atmosfere yayılan bu zararlı gazlar ozon tabakasına zarar verdiği gibi aynı zamanda asit yağmurlarının oluşmasına ve çevrenin ciddi anlamda zarar görmesine neden olmaktadır [7].

2.1.1.2. Petrol

Latince karşılığı taş (petro) ve yağ (oleum) anlamına gelen petroleum fosil bir yakıt türüdür. Bir hidrokarbon olan petrolün oluşumu şu şekildedir. Milyonlarca yıl önce denizlerde ve okyanuslarda yaşamış olan plankton, alg ve bitkilerin ölmesi sonucunda deniz tabanında bir tabaka oluşturmuştur. Oluşan bu ölü tabakanın üzeri zamanla çamur, kum ve silt ile kaplanarak sertleşen tabakanın altında kalan ölü tabaka

oksijensiz ortamda yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta, radyoaktif ışıma ve bakteri etkisi ile çürümeye başlayıp kerojen adı verilen mumsu maddeye dönüşmüştür. Zaman içerisinde yüksek sıcaklık ve basınca maruz kalmaya devam eden kerojen kimyasal olarak parçalanmaya (katajenez evresi) başlayıp hidrokarbonlara dönüşmüştür. Katajenez evresi sonucunda petrol ve doğal gaz oluşmuştur. Petrol günümüz dünyasında enerji eldesi ve birçok endüstriyel alanda hammadde olarak kullanılan önemli bir fosil kaynaktır.

Petrol organik bir yapıya sahip olup içerisinde % 85 oranında karbon, % 13 oranında hidrojen, az miktarda azot, oksijen, kükürt gibi elementlerle birlikte bakır, nikel ve demir vb. metaller de bulunmaktadır. Ham petrol hem enerji eldesi hem de hammadde eldesi için endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. Ham petrolün çeşitli işlemlerden geçirilerek işlenmesi sonucunda (rafineri) büyük bir kısmından benzin, motorin, LPG ve jet yakıtı gibi akaryakıt olarak kullandığımız enerji miktarı yüksek olan yakıtlar elde edilirken; asfalt, plastik malzemeler, makine yağları gibi ürünler de ham petrolden elde edilmektedir.

Günümüzde dünya enerji ihtiyacının % 34'ünü karşılayan petrol diğer fosil yakıtlar gibi sınırlı miktarda rezerve sahiptir ve hızla tükenmektedir [8]. 2018 yılındaki verilere göre dünya üzerinde tespit edilmiş petrol rezervlerinin 1,73 trilyon varil petrol olduğu ve yaklaşık olarak 45-50 sene sonra tükeneceği tahmin edilmektedir [9]. Petrol rezervlerinin büyük bir çoğunluğu Orta Doğu, Güney Amerika ve Kuzey Amerika'da bulunmaktadır.

2.1.1.3. Doğal Gaz

Yapısında birden fazla gaz çeşidini bulunduran doğal gaz, başka bir fosil yakıt olan petrol ile birlikte aynı katmandan ya da yer kürenin daha üst katmanlarından çıkarılabilmektedir. Doğal gazın içinde en fazla bulunan gaz CH_4 'tür. Çizelge 2.1'de doğal gazın yapısında bulunan çeşitli gazların miktarları verilmiştir [10].

Çizelge 2.1. Doğal gazın yapısında bulunan çeşitli gaz miktarları [10].

Gaz	Bileşim	Değişim Aralığı
Metan	CH ₄	% 70-90
Etan	C ₂ H ₆	% 0-20
Propan	C ₃ H ₈	% 0-20
Bütan	C ₄ H ₁₀	% 0-20
Pentan ve Daha Üst Hidrokarbonlar	C ₅ H ₁₂	% 0-10
Oksijen	O ₂	% 0-0,2
Nitrojen	N ₂	% 0-5
Hidrojen sülfür, Karbonil sülfür	H ₂ S, COS	% 0-5
Argon, Helyum, Neon, Ksenon	A, He, Ne, Xe	-
Karbondioksit	CO ₂	% 0-8

Genel özellikleri açısından kokusuz, renksiz ve atmosferden hafif olduğu bilinmektedir. Sahip olduğu yüksek yanma entalpi özelliğinden dolayı günümüzde ısınma ve elektrik üretimi için petrol türevleri olan benzin ve dizelden daha fazla kullanılmaktadır [11]. Doğal gaz diğer fosil yakıtlara göre daha temiz bir enerji kaynağıdır.

2.1.1.4. Nükleer Enerji

Yenilenemez enerji kaynaklarından biri olan nükleer enerjideki hammaddeleri diğer fosil yakıtlara oranla elde edilmesi çok daha zordur. Doğada bulunan radyoaktivitesi çok yüksek olan uranyum ve toryum elementleri nükleer santrallerde kullanılarak fisyon (çekirdek parçalanması) ve füzyon (çekirdek birleşmesi) tepkimeleri ile enerji elde edilmektedir. Nükleer santrallerde elektrik üretimi sırasında diğer fosil yakıtlarda olduğu gibi atmosfere CO₂ salınımı olmaz. Bu açıdan fosil yakıtların kullanımından kaynaklanan ve küresel ısınmaya sebep olan gazlar nükleer enerji eldesi sırasında açığa çıkmamaktadır [12].

2.1.2. YENİLENEBİLİR ENERJİ KAYNAKLARI

Yenilenebilir enerji, sürdürülebilir enerji anlamına gelmektedir. Yenilenebilir enerji dünyamızda yüzyıllardır var olan ve doğal süreçler ile oluşan enerji akışından elde edilen enerjidir [13]. Yenilenebilir enerji kaynağına göre; güneş, rüzgar, hidroelektrik, hidrojen, jeotermal, gel-git (dalga) ve biyokütle enerjisi olarak sınıflandırılır. Bu kaynaklardan elde edilecek enerji, dünyanın ihtiyaç duyduğu enerji talebini birçok kez karşılayabilecek potansiyele sahiptir [14,15].

Dünyada ihtiyaç duyulan enerjinin büyük bir çoğunluğu halihazırda fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. 21. Yüzyılda fosil kaynakların 40-50 yıl sonra tükenecek olması, giderek artan enerji talebi ve küresel ısınmadan dolayı dünyamızın yaşanamaz bir hal almasının önüne geçebilmek için yenilenebilir enerjiye yönelim giderek artmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı karbon emisyonunun azalmasını, karbon ayak izinin küçülmesini ve iklim değişikliğinin önlenmesini sağlamaktadır [16].

Ülkemiz dahil olmak üzere birçok ülke, enerji ihtiyacının büyük bir çoğunluğu yurt dışından ithalatla ve fosil yakıtlar kullanarak sağlanmaktadır. İthal edilen enerji ve enerji kaynakları ile hem dışa bağımlılık devam etmekte hem de ülkemizin milli gelirinin büyük bölümü yabancı ülkelere aktarılmaktadır. 20. ve 21. Yüzyılda ülkemizde de yenilenebilir enerjiye yapılan yatırımlar sonucunda 2020 yılının verilerine göre enerji ihtiyacımızın %43'lük bölümü yenilenebilir enerjiden elde edilmiştir [17].

2.1.2.1. Güneş Enerjisi

Gezegemimiz için en önemli enerji kaynağı olan güneş, güneş sisteminin en büyük yıldızıdır. Güneşin yapısında bulunan hidrojen gazının füzyon tepkimesi sonucunda helyuma dönüşmesi ile açığa ışıma enerjisi çıkmaktadır. Güneş enerjisi dediğimiz bu radyoaktif olay sonucunda yaklaşık olarak 1370 W/m^2 değerinde bir enerji açığa çıkmaktadır [18]. Güneşte oluşan ışıma enerjisinin (ışınım) yaklaşık %50'si gezegenimize ulaşmaktadır. Gelen ışınların %20'si yerkürede tutulurken atmosferimizde bulunan ozon tabakası sayesinde %30'u geri yansıtılmaktadır.

Yenilenebilir enerji türlerinden birisi olan güneş, diğer yenilenebilir enerji kaynaklarının da temelini oluşturmaktadır.

Gezeganimizi daha yaşanılabilir bir hale getirebilmek ve iklim değişikliği ile mücadele etmek için temiz, çevreci ve sonsuz olan güneş enerjisi 1970 yılından itibaren bir enerji kaynağı olarak kullanılmaya başlanmıştır. Güneşten gelen enerjiyi kullanabilmek ve başka alanlarda da kullanılır hale getirebilmek için fotovoltaik (güneş hücreleri ya da güneş panelleri ile güneşten elektrik eldesi) ve konsantre termal (mercek ile güneş ışınının odaklanması) yöntemleri kullanılmaktadır [19]. Güneş panelleri ilk çıktığı zamanlarda kurulum maliyetleri yüksek olsa da zaman içerisinde teknolojinin gelişmesi ile maliyetler düşürülmüştür. Günümüzde güneş enerjisi genellikle; güneş panelleri kullanılarak elektrik üretimi eldesi, yapılarda sıcak su kullanımı eldesi ve fotovoltaik pillerin şarj edilmesi için kullanılmaktadır.

2.1.2.2. Jeotermal Enerji

Kelime kökeni Antik Yunanca'ya dayanan jeotermal geo (yer) ve therme (ısı) kelimelerinin birleşmeleri ile meydana gelmiştir. Jeotermal enerji; gezegenimizin çekirdeğinde oluşan doğal ısının yer kabuğunun derin katmanlarında birikerek, yüksek basınç altında çok yüksek sıcaklık içeren su ve su buharının yer kabuğunda bulunan çatlaklardan yüzeye çıkması ya da sondaj yöntemiyle yüzeye çıkartılması ile enerji elde edilmesidir. İnsanlık jeotermal enerjiyi geçmişte sağlık ve temizlik alanlarında kullanmış olsa da günümüzde konut ısıtma ve elektrik eldesi için de kullanılmaktadır. Elde edilen su ve su buharının sıcaklık derecelerine göre kullanım alanları farklılık göstermektedir. 20-70 °C sıcaklıklardaki su düşük ısı değerine, 70-150 °C sıcaklıklarındaki su orta ısı değerine sahiptir. Elektrik üretimi için kullanılan 150 °C ve üzerindeki sıcaklıklar ise yüksek ısı değerine sahiptir. Jeotermal enerji termal kaplıcalar, konut ısıtımı, sanayi, ziraat (sera ısıtma işlemleri) alanları için de kullanılmaktadır [20,21].

2.1.2.3. Hidroelektrik Enerji

Hidroelektrik enerji; göl ya da nehir gibi oluşumların içerisinde durağan halde bulunan suyun belirli bir yükseklikten ve belirli bir hacimde yer çekiminin de etkisi ile ivmelenerek akması ya da başka bir deyişle potansiyel enerjiye sahip olan suyun kinetik enerjiye çevrilmesi ile oluşmaktadır [22]. Suyun gücünden yararlanılarak enerji elde edebilmek için suyun akış yönünde kurulan baraj ya da hidroelektrik santralleri inşa edilmiştir. Potansiyel enerjiye sahip olan su hidroelektrik santrallerin içerisinde bulunan türbinlerden geçirilerek potansiyel enerji mekanik enerjiye dönüştürülmekte ve oluşan mekanik enerji ile elektrik jeneratörlerinde elektrik üretimi sağlanmaktadır [23]. Hidroelektrik enerjisi ülkemizin enerji kaynakları içinde önemli bir paya sahiptir. Enerji Bilgi Yönetimi (EIA) tarafından yapılan çalışmalar sonucunda 2021 yılında hidroelektrik santrallerden elde edilen enerji yaklaşık 350 milyar kW/h'dir [24].

2.1.2.4. Dalga (Gel-Git) Enerjisi

Dalga enerjisi; deniz ve okyanus gibi su kütlesi fazla olan ve enerji üretimi için yeterli miktarda dalga oluşabilecek alanlarda, havadaki basınç farklarından oluşan rüzgarın suyun yüzeyine çarpması sonucu büyük dalgalar oluşturmaya ya da gel-git etkisi ile oluşan dalgaların kurulan santrallerdeki türbinleri hareket ettirmesi sonucunda elektrik enerjisi elde edilmesidir. İşletme ömürlerinin uzun olması, hava kirliliğine sebep olmaması gibi etmenlerden dolayı tercih edilse de yatırım maliyetlerinin yüksek olması ve bulunduğu deniz ekosistemine zarar verme ihtimali bu enerji kaynağının olumsuz yönleri arasında yer almaktadır [25].

2.1.2.5. Hidrojen Enerjisi

Hidrojen yaşadığımız yerkürede en yaygın olan, çevre kirliliği yaratmayan, kolayca depolanabilen, sudan da üretilen, ısı mekanik ve elektrik enerjisine dönüştürülebilen yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Hidrojen enerjisi fosil yakıtlardan (genellikle doğal gaz), yenilenebilir enerji kaynaklarından (biyokütle) ve nükleer enerjiden elde edilmektedir. Hidrojen gazı moleküler yapıda bulunmakta veya başka

elementlerle bileşik oluşturmaktadır. Havadan hafif, kokusuz, çevre dostu, tatsız ve yenilenebilir bir enerji olması sebebiyle elde edilen hidrojen ve hidrojen yakıt pilleri sanayi alanında, uzay roketlerinde, ulaşımda, konutlarda ve daha birçok alanda kullanılmaktadır [26].

2.1.2.6. Rüzgar Enerjisi

Gezegeneimizin en önemli enerji kaynağı olan güneşin yapısında füzyon tepkimeleri sonucu oluşan ışınlamalar, yeryüzüne farklı açılarda gelmekte ve yeryüzünün farklı noktalarının farklı sıcaklıklarda ısınmasına sebep olmaktadır. Bu oluşan sıcaklık farklılıklarından dolayı bir bölgedeki havanın sıcaklık ve basıncı değişiklik göstermektedir. Hava basıncının yüksek basınç noktasından alçak basınç noktasına doğru hareketi sonucunda rüzgarlar oluşmaktadır. Bu oluşan rüzgarlardan enerji elde edebilmek için rüzgar türbinleri kullanılmaktadır. 19. Yüzyıl sonlarına doğru kullanılmaya başlanan rüzgar türbinleri kinetik enerjiyi önce mekanik enerjiye daha sonra elektrik enerjisine dönüştürmektedir. Rüzgar türbinleri rotor, kanat, şaft, kule, kuyruk ve jeneratörden oluşmaktadır. Rüzgar türbinleri yıllık ortalama 5 m/s rüzgar hızları olan bölgelere kurulmaktadır. Kurulum maliyetleri yüksek olsa da çevreci ve yenilenebilir olması ile verimli bir enerji türüdür [27,28].

2.1.2.7. Biyokütle Enerjisi

Biyokütle, dünya üzerinde yakın zamanda yaşamış olan ya da hala yaşamını devam ettiren tüm canlı türlerini ve bu canlıların atıklarını içeren, yapısına aldığı güneş enerjisini kimyasal enerji olarak bağlarında depoladığı organik maddelerdir [2]. Bir başka deyişle yapısında çoğunlukla karbon (C), hidrojen (H) ve oksijen (O) bulunduran, organik madde olarak da tanımlanabilmektedir [29]. Biyokütlenin çeşidine göre yapısında azot (N) ve az miktarda da kükürt (S) bulunabilir. Tarih boyunca olduğu gibi günümüzde de çeşitli yöntemlerle biyokütleden enerji elde edilmektedir. Biyokütleden enerji elde edilirken CO₂ ve H₂O atık olarak açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan bu CO₂ bitkinin fotosentez yapmak için yapısına aldığı havada bulunan CO₂'dir. Bu sebeple bitkinin bünyesine kattığı CO₂ tekrar açığa çıktığı için atmosferde CO₂ gazının artmasına sebep olmamaktadır. Sera gazı emisyonuna

etkisi olmayan biyokütle enerjisi yenilebilir ve çevre dostu olması sebebiyle günümüzde birçok alanda kullanılmaktadır [30,31].

Günümüzde enerji üretiminde insanlık için önemli bir yere sahip olan biyokütle enerjisi gezegenimizin yıllık enerji tüketiminin % 10'luk kısmı yani 5×10^{19} kJ enerjiyi oluşturmaktadır [30,32]. Gelişen teknoloji ile biyokütle enerjisi biyogaz, biyo-etanol, biyodizel, biyokömür ve biyohidrojen enerjisine dönüştürülmektedir.

Biyodizel: Ayçiçeği ya da kolza tohumu gibi bitkilerden elde edilip sıvı yakıt olarak kullanılan biyokütle enerjisidir.

Biyo-etanol: Şeker, nişasta, selüloz gibi biyolojik maddelerden üretilmektedir.

Biyogaz: Bitkisel ve hayvansal kökenli biyokütlenin oksijensiz ortamda biyolojik olarak parçalanması sonucu ortaya çıkan CH_4 gibi gazların üretilmesidir.

Biyohidrojen: Zengin karbonhidrat içeriğine sahip atık su ve biyokütlenin fotoototrofik ve anaerobik bakteriler tarafından biyohidrojen üretmesidir [33].

Biyokömür: Bitkisel biyokütlenin uzun yıllar boyunca toprak altında çeşitli tepkimelerle kendi kendine karbonize olmasıdır [34].

Sürdürülebilir ve yenilenebilir olan biyokütle enerjisi genellikle taşıtlarda yakıt, sanayi alanında, konutlarda ısınma amaçlı ve elektrik üretimi gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır. Biyokütle enerjisinin avantajları aşağıdaki gibi listelenebilir.

Avantajları

- CO_2 salınımı doğaya zarar vermediği için hava kirliliğine sebep olmaz.
- Yenilenebilir ve sürdürülebilirdir.
- Maliyeti ucuzdur.
- Enerjide dışa bağımlılığı azaltabilecek bir alternatiftir.
- Yakıt olarak kullanılması ile fosil yakıtların kullanımını azaltmaktadır.

BÖLÜM 3

3.1. KATI ATIK

Artan nüfus, hızlı kentleşme, gelişen sanayileşme ve teknolojik gelişmeler ile insanların doğaya ve çevreye verdikleri olumsuz etkiler de hızla artmaktadır. Geçmişten günümüze üretimin ve tüketimin hızla artması çevreye fazla miktarda atık bırakılmasına neden olmaktadır. Yapılan araştırmalarda kentlerde yaşayan 2,9 milyar kişinin kentsel atık miktarı 2002 yılında 0,68 milyar ton/yıl iken 2025 yılında yaklaşık 2,2 milyar ton/yıl olması beklenmektedir [35].

Atık; kullanım sonucu özelliğini kaybeden ya da tekrar aynı iş için kullanılamayan maddelere denmektedir. Atıklar katı, sıvı, gaz ve ambalaj atığı olarak sınıflandırılmaktadır. Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) katı atığı; “kullanan kişinin ihtiyacının kalmadığı ya da kullanmadığı, arıtılması ya da uzaklaştırılması gereken maddeler” olarak tanımlamıştır [36]. Katı atıklar; evsel, endüstriyel, tıbbi, tarımsal, tehlikeli ve özel atıklar ile inşaat ve moloz artıkları olarak sınıflandırılmaktadır.

3.1.1. Evsel Katı Atıklar

Yiyecek artıkları, plastik, odun, cam, karton gibi maddelerden oluşan atıklardır. Evsel katı atıklar genellikle belediye hizmetleri ile çöp konteynırlarından toplanarak evsel çöp depolama sahalarına götürülmektedir. Evsel çöp toplama sahalarında geri dönüştürülen atıklar ayrıştırılır, kompost yapılan atıklar ya ayrılır ya da bertaraf edilir [36].

3.1.2. Endüstriyel Katı Atıklar

Endüstriyel faaliyetler sonucunda oluşan, zararlı ve tehlikeli madde içermeyen atıklardır.

3.1.3. Tehlikeli Atıklar

İnsan ve çevre sağlığına zarar veren atıklardır. Atık Yönetimi Genel Esasları Yönetmeliği'ne göre atık maddeler tehlikelilik özelliklerine göre ayrıştırılmalı ve tehlikeli atıklar toksik atıklar olduğu için özenli bir şekilde taşınıp, depolanıp dikkatli bir şekilde yok edilmelidir. Yönetmelikte belirtilen tehlikelilik özellikleri; patlayıcı, oksitleyici, yüksek oranda tutuşabilenler, tahriş edici, zararlı, toksik, kanserojen, koroziv, enfeksiyon yapıcı, üreme yetisini azaltıcı, mutajenik, havayla, suyla veya bir asitle temas etmesi sonucu zehirli veya çok zehirli gazları serbest bırakan madde veya preparatlardır [36].

3.1.4. Tıbbi Atıklar

Hastahane, sağlık ocağı, laboratuvar gibi sağlık kuruluşlarında oluşan kullanılmış ilaç ya da tıbbi malzemelerdir. Tıbbi atıklar enfeksiyon ya da bulaşıcı hastalıklara sebep olabilir. Tıbbi atıklar enfeksiyon ya da bulaşıcı hastalıklara sebep olabildiğinden toplanırken diğer atıklardan ayrı toplanmalı ve yakılarak bertaraf edilmelidir.

3.1.5. Tarımsal ve Bahçe Atıkları

Zirai faaliyetler sonucu oluşmaktadır. Bahçe ve parklarda dökülen ağaç yaprakları ya da bitki atıklarından, tarımsal faaliyetler sonucu oluşan organik kökenli bitki kalıntılarından ve hayvan yetiştiriciliğinden meydana gelen atıklardan oluşmaktadır [37]. Tarih boyunca biyokütle enerjisi olarak kullanılmıştır.

3.1.6. İnşaat ve Moloz Atıkları

Binaların ya da başka yapıların inşa edilmesi, restorasyonu ya da yıkımı sonucu oluşan atıklardır [36].

3.1.7. Özel Atıklar

Bertaraf edilirken özel yöntemler kullanılan ve çok dikkat edilmesi gereken atıklardır. Radyoaktif atıklar, piller, temizlik malzemeleri, boyalar, tehlikeli ve zararlı endüstriyel atıklar bu grubu oluşturmaktadır [37].

İnsan etkisi ile oluşan katı atıkların geri kazanımı için öncelikle kaynağında engellenmesi sağlanmalıdır. Kaynakta engellenemiyor ya da en aza indirgenemiyor ise oluşacak katı atıkların geri dönüşüme kazandırılması amaçlanmalıdır. Buna rağmen ortaya çıkan ve geri kazanılamayan atıklar; yakma ve piroliz, depolama, kompostlaştırma, anaerobik çürütme, fiziksel ya da kimyasal katılaştırma gibi yöntemlerle bertaraf edilmektedir [38].

Bilinçsizce çevreye bırakılan katı, sıvı ve gaz atıklar doğada yaşayan diğer canlılarla birlikte bizlere de zarar vermektedir. Yer altı sularına, göl ve nehirlerle, içme sularına karışarak kirlenmesine, kötü kokulara, hastalık oluşmasına, tükettiğimiz gıda maddelerinin içerisine geçmesine ve doğal yaşamda yaşayan canlıların ölmesine sebep olmaktadır. Bu yüzden ilk önce katı atık oluşumunun azaltılmasını sağlamak daha sonra da oluşan katı atıkları doğaya bırakmadan geri kazanımının yapılması için çalışmak, geri kazanımı yapılamayan atıkların ise kurallara uygun olarak bertarafının sağlanması gerekmektedir.

3.2. ZEYTİN KÜSPESİ (PİRİNA)

Ülkemiz bulunduğu coğrafik konumu, verimli toprakları sayesinde tarım ve hayvancılık alanında kendi ihtiyacına yetebilen gelişmiş bir ülkedir. Dolayısıyla her yıl tarım ve hayvancılık sektöründe tonlarca atık oluşmaktadır. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı tarafından yapılan çalışmalar sonucunda tarla ve bahçelerde kullanılabilecek biyokütle olarak 2021 yılı verilerine göre yaklaşık 62.206.754 ton/yıl bitkisel atık oluşurken 193.878.079 ton/yıl hayvansal atık oluşmaktadır.

Barışı simgeleyen zeytin hem ülkemiz hem de Akdeniz ülkeleri için ekonomik açıdan vazgeçilmez bir meyvedir. Zeytin normal olarak tüketilebileceği gibi fabrikalarında bazı işlemler sonucu zeytinyağı haline dönüştürülür. Bu fabrikaların zeytini zeytinyağına dönüştürme işleminden sonra zeytin küspesi (pirina) ve karasu atık olarak ortaya çıkmaktadır.

Dünyada zeytin üretiminde Akdeniz ülkelerinin payı çok büyüktür. İspanya, Portekiz, İtalya, Tunus, Türkiye, Yunanistan ve Suriye gibi ülkeler zeytinyağı üretiminde önemli rol almaktadır. Ülkemizde ise zeytin üretimi Ege, Akdeniz, Marmara ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri'nde yapılmaktadır. Zeytinyağı üretimi ise ürünün elde edildiği yerlerde gerçekleştirilmektedir.

Ülkemizde biyokütle kaynağı olarak önemli bir yere sahip olan zeytin küspesi çokça yağ üretiminden dolayı oldukça zengindir. Yaklaşık olarak 100 kg zeytinin zeytinyağına dönüştürülmesinden 20-25 kg zeytinyağı elde edilirken 40-45 kg yaş pirina elde edilmektedir ve yaklaşık olarak 25-30 kg kara su açığa çıkmaktadır [39].

Zeytinyağı üretimi sonucunda oluşan zeytin küspesinin (pirina) içerisinde yaklaşık %2-12 oranında yağ kalmaktadır [40]. Çizelge 3.1'de pirinanın bileşimi gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Pirinanın yapısında bulunan bileşikler [40].

Parametreler	Miktar Aralığı
Nem (%)	55,6-74,5
pH (suda)	4,86-6,64
Elektriksel iletkenlik (dSm ⁻¹)	0,88-4,76
Organik madde (gKg ⁻¹)	848,9-976
Lignin (gKg ⁻¹)	323-556,5
Selüloz (gKg ⁻¹)	140,2-249
Hemiselüloz (gKg ⁻¹)	273-415,8
Toplam organik karbon (gKg ⁻¹)	495-539,2
Toplam azot (gKg ⁻¹)	7-18,4
C/N oranı	28,2-72,9
Toplam yağ (gKg ⁻¹)	77,5-194,6
Suda çözülebilir karbonhidratlar (gKg ⁻¹)	12,9-164
Suda çözülebilir fenoller (gKg ⁻¹)	6,2-23,9
Fosfor (gKg ⁻¹)	0,7-2,2
Potasyum (gKg ⁻¹)	7,7-29,7
Kalsiyum (gKg ⁻¹)	1,7-9,2
Magnezyum (gKg ⁻¹)	0,7-3,8
Sodyum (gKg ⁻¹)	0,5-1,6
Demir (gKg ⁻¹)	78-1462
Bakır (gKg ⁻¹)	12-29
Mangan (gKg ⁻¹)	5-39
Çinko (gKg ⁻¹)	10-37

3.2.1. Zeytin Küspesinin Kullanım Alanları

Zeytin küspesinin kullanım alanları oldukça fazladır. İçerdiği yüksek besin değerinden dolayı hayvan yemi, enerji üretimi için yakıt, toprağın güçlendirilmesi ve bahçe bitkilerin gelişimi için gübre olarak kullanılmaktadır [39,41,42]. Pirinadan aktif karbon elde edilmesi çok yaygın bir yöntemdir [43]. Son yıllarda mangal kömürü olarak kullanımı da söz konusudur.

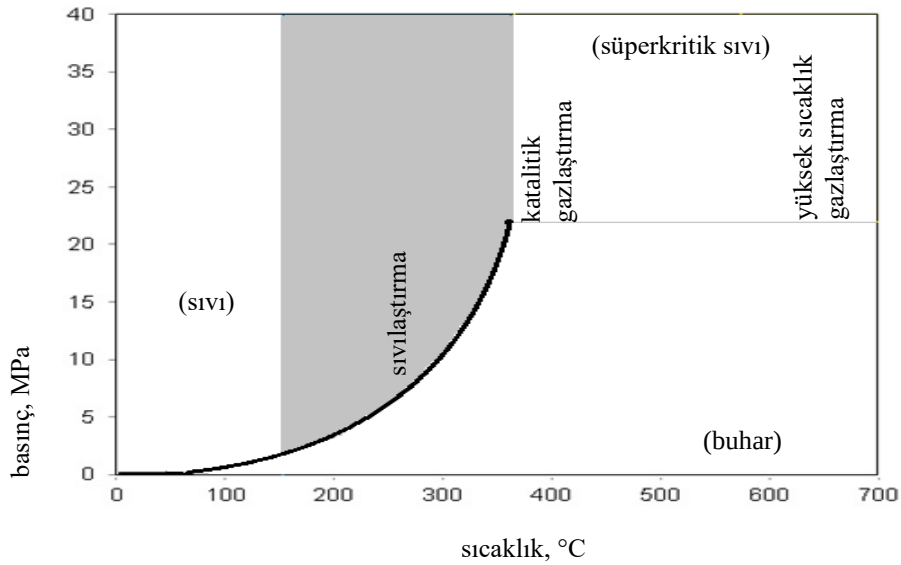
Ülkemizde ise zeytin küspesi sadece yakıt olarak kullanılmaktadır. İçerisindeki yağ alındıktan sonra doğrudan yakma işlemi uygulanan pirinanın ısı değerinin kömürün ısı değerine oranla daha düşük olduğu tespit edilmiştir [44]. Yanma işleminin verimli olmaması sonucunda pirinanın içerisinde yüksek miktarda bulunan uçucu maddeler atmosfere CO ve poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) olarak salınır [40].

BÖLÜM 4

HİDROTHERMAL İŞLEMLER

Hidrotermal işlem belirli bir sıcaklık (200-500°C) ve belirli bir basınç altında (5-25 MPa) organik maddenin su içerisinde termokimyasal dönüşümüdür [45]. Hidrotermal işlemde reaksiyon ortamında kullanılan su eşsiz ve çevre dostu bir çözücüdür [46]. Hidrotermal işlemin en önemli avantajı nem içeriği yüksek olan ıslak biyokütleler için uygunluğudur. Bunun yanında nem içeriği yüksek evsel ve endüstriyel atıklar için de uygun bir işlemdir [1]. Ayrıca piroliz yöntemine kıyasla düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi ve yüksek deoksijenasyon kapasitesi bu prosesin avantajları arasındadır.

Hidrotermal işlem kritik altı ve kritik üstü su içerisinde gerçekleştirilebilir [45]. Suyun kritik noktası 374°C sıcaklık ve 22,1 MPa olarak tanımlanır. Şekil 4.1’de saf suyun sıcaklık-basınç faz diyagramı görülmektedir.



Şekil 4.1. Suyun sıcaklık basınç faz diyagramı [45].

Aşağıdaki çizelge 4.1’de suyun fizikokimyasal özellikleri sıcaklık ve basınç etkenlerine bağlı olarak değişimi verilmiştir [45].

Çizelge 4.1. Suyun fizikokimyasal özellikleri sıcaklık ve basınç etkenlerine bağlı olarak değişimi [45].

	Normal su	Kritik altı su	Kritik üstü su
Sıcaklık (°C)	25	250	400-400
Basınç (MPa)	0,1	5	25-50
Özkütle (g.cm⁻³)	0,997	0,80	0,17-0,58
Dielektrik Sabiti	78,5	27,1	5,9-10,5
pK_{su}	14,0	11,2	19,4-11,9
Isı kapasitesi	4,22	4,86	13-6,8
Viskozite	0,89	0,11	0,03-0,07
Termal İletkenlik	608	620	160-438

Su normal koşullar altında polar özellikte iken kritik koşullar altında apolar özellik göstermektedir [45]. Kritik altı koşullarda yüksek H⁺ ve OH⁻ iyonlarından dolayı su asit veya baz katalizörü gibi davranarak biyokütlenin hidrolizini kolaylaştırmaktadır [47].

Süperkritik koşullarda suyun iyonlaşması çok daha düşük olduğu için serbest radikalik reaksiyonlar öne çıkarak gazlaştırma prosesi için uygun koşulları sağlamaktadır [48]. Hidrotermal işleme hedeflenen ürüne göre hidrotermal sıvılaştırma, hidrotermal katılaştırma ve hidrotermal gazlaştırma gerçekleştirilir. Çizelge 4.2’de hedef ürüne göre çalışma sıcaklıkları değişimi gösterilmektedir.

Çizelge 4.2. Hidrotermal işlemler ve sıcaklık aralıkları.

Teknikler	Sıcaklıklar (°C)	Referanslar
Hidrotermal karbonlaştırma	180-250	[49]
Hidrotermal sıvılaştırma	280-380	[50]
Hidrotermal gazlaştırma	400-700	[50]

4.1. HİDROTHERMAL KARBONLAŞTIRMA

Hidrotermal karbonizasyon (HTC) organik maddenin su içerisinde genellikle düşük sıcaklıklarda (200 °C) ve otojenik basınçlarda hidrotermal karbon olarak adlandırılan katı maddeye dönüştürülmesi işlemidir [51]. Hidroliz, dehidrasyon, dekarboksilasyon, polimerleşme, aromatisasyon ve yeniden polimerleşme gibi çok sayıda kimyasal reaksiyonlar sonucunda hidrotermal karbon elde edilir [52]. HTC oluşumunda önce karbonhidratlar dehidrasyon reaksiyonlarıyla furfurala dönüşür. Daha sonra ortamdaki küçük parçalar polimerizasyon reaksiyonları ile bir araya gelerek polifuranları oluşturur ve son adımda karbonlaşma, moleküller arası dehidrasyon reaksiyonları ile gerçekleşir [2]. HTC sonucunda koyu kahverengi veya siyah renkli hidroçar olarak adlandırılan katı bir malzeme elde edilmektedir. Hidroçarlar adsorpsiyon, katalizör, ve enerji depolama alanlarında kullanılabilir [53]. Hidroçarlar ayrıca katı yakıt olarak bir fosil yakıt olan kömürün yerine kullanılabilir gibi kömürle birlikte katı yakıt olarak değerlendirilebilir [54].

4.1.2. HİDROTHERMAL GAZLAŞTIRMA

Hidrotermal gazlaştırma işleminde biyokütle yüksek sıcaklık ve basınç altında su içerisinde ana ürünün gaz olduğu bir termokimyasal dönüşüm işlemidir. Bu işlemde biyokütle ilk önce sıvı bileşenlere daha sonra gaz bileşenlere dönüşmektedir [1]. Hidrotermal gazlaştırma genelde kritik üstü su koşullarında gerçekleştirilir. Kritik üstü su koşullarında biyokütle su ile reaksiyona girer. Reaksiyon sonucunda esas olarak CO₂, CH₄, H₂ ve az miktarda CO oluşur [55]. Ayrıca hidrotermal gazlaştırma kritik altı su koşullarında nikel, rubidyum, rodyum ve alkali tuzları gibi katalizörler kullanılarak da gerçekleştirilebilir [1].

Hidrotermal gazlaştırma işlemi yüksek nem içeriğine sahip biyokütlelere uygulanabilirliği, reaksiyon sonucunda elde edilen gazın yüksek ısı değeri, az miktarda katran ve katı madde oluşumu gibi avantajlara sahiptir [56]. Hidrotermal gazlaştırma prosesinde elde edilen ürünler enerji elde etmek için gaz türbinlerinde, yakıt hücrelerinde ve kimyasal sentez gibi alanlarda kullanılmaktadır [57].

4.1.3. HİDROTHERMAL SIVILAŞTIRMA

Hidrotermal sıvılaştırma biyokütlenin içinde bulunan biyopolimerlerin kritik altı su koşullarında bozunarak biyo-yağa dönüştürüldüğü işlemdir. Tipik çalışma sıcaklığı 270-370 °C aralığında olup, 4-22 MPa basınç altında katalizör eşliğinde ya da katalizör olmadan gerçekleştirilir [58]. Hidrotermal sıvılaştırma işlemi ile ağırlıkça % 50 ham biyo-yağ elde edilebilir [59]. Hidrotermal sıvılaştırma ile elde edilen biyo-yağ hammadde ile kıyaslandığında daha yüksek karbon, daha düşük oksijen içeriğine sahip ve dolayısıyla ısı değeri kullanılan hammaddeye kıyasla daha yüksektir. Biyo-yağ verimine ve karakteristiğine etki eden faktörler; reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, basınç, biyokütlenin çeşidi, biyokütlenin parçacık boyutu ve katalizör kullanımı olarak sıralanabilir [60].

Reaksiyon sıcaklığı: Hidrotermal sıvılaştırma işleminde biyo-yağ verimine ve kalitesine etki eden en önemli parametredir. Sıcaklık, karbon bağlarının parçalanması için gerekli aktivasyon enerjisini sağlayarak biyokütlenin depolimerizasyonuna yardımcı olur [61]. Reaksiyon sıcaklığı arttıkça makromoleküler yapıdaki biyokütle daha küçük fraksiyonlara (monomer/oligomerlerine) dönüşür [62]. Hidrotermal sıvılaştırma kritik altı su koşullarında gerçekleştirildiğinde biyo-yağ veriminde artış olurken kritik noktaya yaklaşıldıkça gaz ürün verimi artmaktadır [61]. Bunun nedeni biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda aşırı parçalanması ile bol miktarda serbest radikallerin oluşumudur.

Reaksiyon süresi: Biyo-yağ verimine ve özelliklerine etki eden diğer önemli parametrelerden bir tanesidir. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki kısa reaksiyon sürelerinde (0-30 dk) biyokütle bileşenlerinin hızlı hidrolizi ile parçalanmasından dolayı biyo-yağ verimleri genellikle yüksektir. Uzun reaksiyon sürelerinde parçalanma doygunluğa ulaşır ve yeniden polimerizasyon yoluyla katı ürün miktarında artış meydana gelir [61].

Biyokütle çeşidi: Biyo-yağ verimine ve özelliklerine etki eden diğer bir etmen biyokütle çeşididir. Biyokütle yaşayan ve yakın zamanda yaşamış olan organik

maddelerdir. Biyokütle çok çeşitli ve farklı bileşikleri kapsamaktadır. Biyoküteller çeşidine göre iki ana gruba ayrılmaktadır;

- Yosunsu biyokütle
- Lignoselülozik biyokütle

Yosunsu biyokütle protein, polisakkarit, lipit ve inorganik bileşenlerden meydana gelirken lignoselülozik biyokütle başlıca lignin, selüloz ve hemiselülozdan meydana gelmektedir. Yapılarındaki bu farklılıklardan dolayı elde edilen biyo-y yağların verimi ve içeriği farklılık göstermektedir. Yosunsu biyoküteller lignoselülozik biyokütleye kıyasla daha yüksek biyo-y yağ verimine sahiptir [3]. Yosunsu biyokütlenin katalizör kullanılmadan hidrotermal sıvılaştırılması ile ağırlıkça % 65 oranında biyo-y yağ elde edilebilir [63]. Yosunsu biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılması ile elde edilen biyo-y yağlar aldehit, keton, ester, azot içeren bileşikler, siklik oksijenli bileşikler, karboksilik asitler, esterler, alkoller içerir [64,65] .

Lignoselülozik biyokütlenin katalizör kullanılmadan hidrotermal sıvılaştırılması ise genelde daha düşük biyo-y yağ verimleri (ağ. %20-30) ile sonuçlanır [3]. Lignoselülozik biyokütleden elde edilen biyo-y yağlar başlıca karboksilik asit, aldehit, keton, furanik bileşikler, fenolik bileşikler içermektedir [66]. Yüksek selüloz ve hemiselüloz içeren lignoselülozik biyokütle, suda çözünen organik asitleri meydana getirmektedir. Lignin içeriği arttıkça biyo-y yağ verimi düşmektedir [66]. Ligninin hidrotermal sıvılaştırılması ile çoğunlukla fenolik monomer ve oligomerler elde edilmektedir [67].

Basıncı: Biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılmasında basıncın ana rolü tek fazlı reaksiyon ortamını korumaktır [68]. Aksi takdirde faz değişimleri büyük enerji girdileri gerektirecektir. İki fazlı sistem, sistemin sıcaklığını korumak için büyük ısı gerektirmektedir. Basıncın artması ile çözücünün yoğunluğu artmaktadır ve yoğun çözücüler biyokütlenin parçalanmış bileşenlerini çözmeye ve sıvı faza geçmesine yardımcı olurlar [61]. Ancak yapılan çeşitli çalışmalar basıncın biyo-y yağ verimini arttırmada çok az etkiye sahip olduğunu ortaya koymuştur [69].

Katalizör: Biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılmasında homojen ve heterojen katalizörler kullanılmaktadır. Heterojen katalizörler hidrotermal sıvılaştırma işleminde geri kazanılabilir ve tekrar kullanılabilir [3]. Heterojen katalizörler biyo-yag verimini arttırmada pozitif etkiye sahiptirler. Bu artış kullanılan katalizörün çeşidine ve deneysel koşullara göre değişiklik gösterebilir [70]. Genellikle homojen katalizörler heterojen katalizörlere göre daha reaktiftir ve biyokütleden daha yüksek biyo-yag verimi elde edilir. Biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırma işleminde en çok kullanılan katalizörler bazik tuzlar ve bazlardır. Yapılan çalışmalar bazik tuzlar ve bazların biyo-yag verimini önemli ölçüde arttırdığını ve katı ürünün verimini azalttığını ortaya koymuştur [71]. En çok kullanılan bazik katalizörler; potasyum karbonat (K_2CO_3), sodyum karbonat (Na_2CO_3), potasyum hidroksit (KOH), sodyum hidroksit (NaOH), kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$), rubidyum hidroksit (RbOH), sezyum hidroksit (CsOH), sezyum karbonat (Cs_2CO_3) ve rubidyum karbonatdır (Rb_2CO_3) [72].

Partikül boyutu: Hidrotermal sıvılaştırma işleminde ısı ve kütle transferinde maruz kalan yüzey alanını belirlemektedir. Küçük partikül boyutuna sahip biyokütle, biyo-yag verimini az da olsa arttırabilir. Uygun bir partikül boyutu elde edildiğinde, partikül büyüklüğünde daha fazla küçültme sıvılaştırmayı önemli ölçüde arttırmayabilir [61].

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. HAMMADDE

Deneylerde kullanılan zeytin küspesi İzmir ili Urla ilçesinde bulunan zeytinyağı fabrikasından temin edilerek hiçbir ek işleme tabii tutulmadan kullanılmıştır. Zeytin küspesi yapısında ağ. % 8,01 nem, ağ. % 77,14 uçucu madde, ağ. % 1,86 kül, ağ. % 13,91 ekstraktif, ağ. % 41,86 holoselüloz ve ağ. % 42,52 lignin içermektedir. Kullanılan tüm kimyasal maddeler ve çözenler analitik saflıktadır. Zeytin küspesinin bileşenleri literatürde bulunan daha önceden yapılmış olan çalışmalara göre tespit edilmiştir [73].

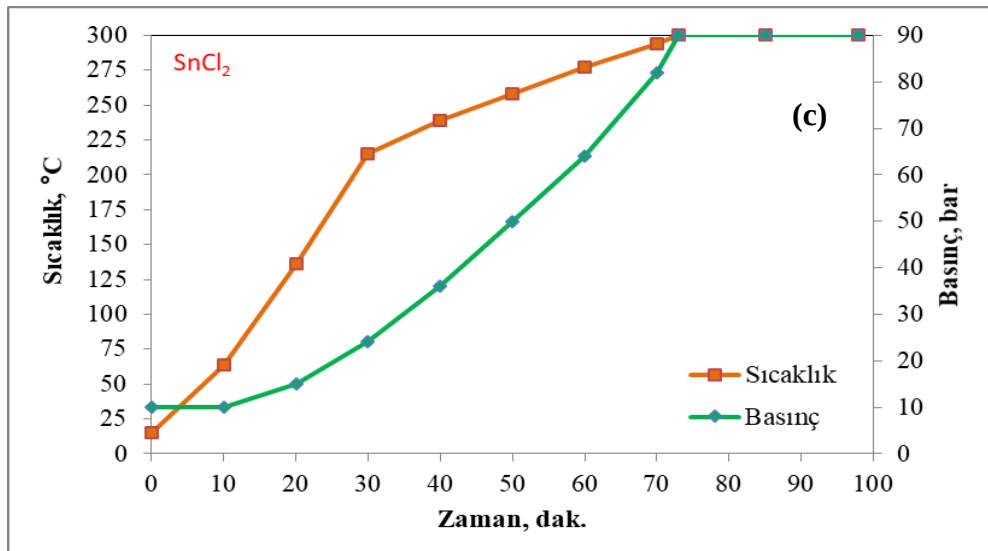
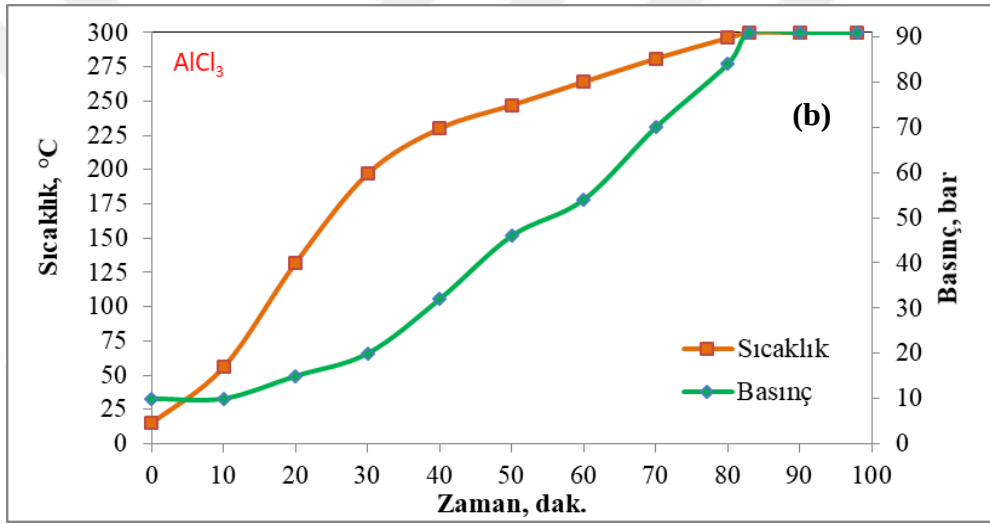
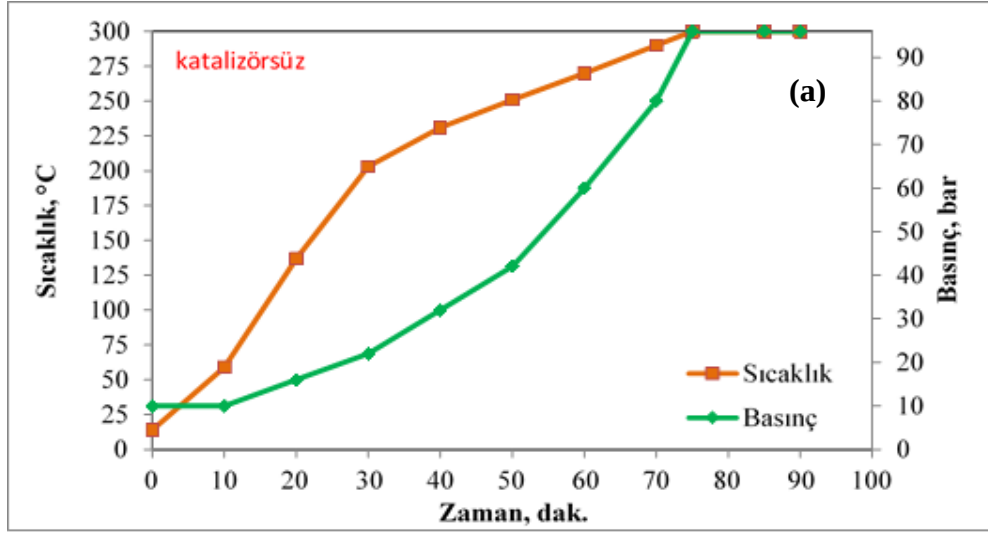
5.2. HİDROTERMAL SIVILAŞTIRMA DENEYLERİ

Hidrotermal sıvılaştırma (HTL) deneyleri 500 mL kapasiteli Parr otoklav (Parr 4848 High-Pressure Reactor, Parr Instrument Co., Moline, Illinois, Amerika) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aşağıda Şekil 5.1’de Parr otoklav gösterilmektedir.

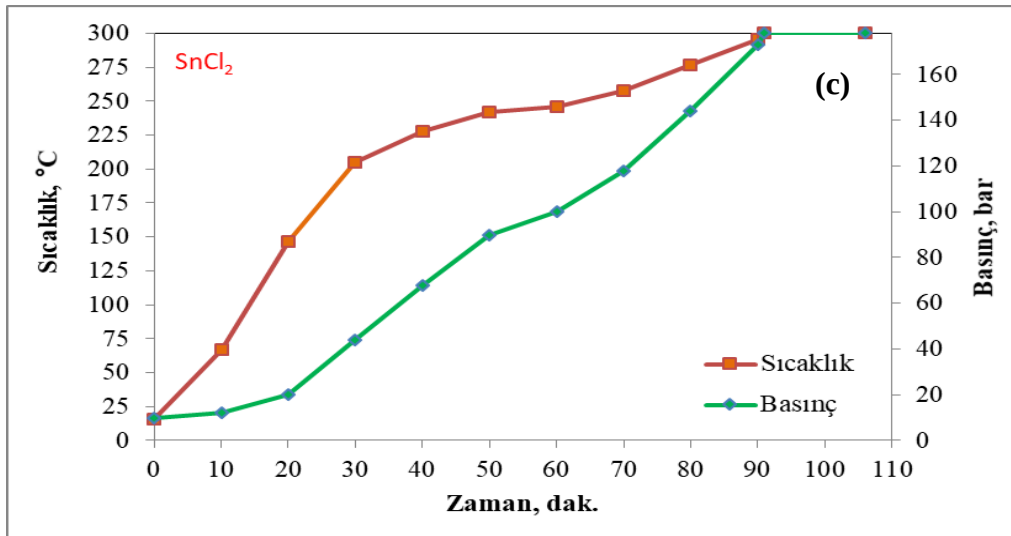
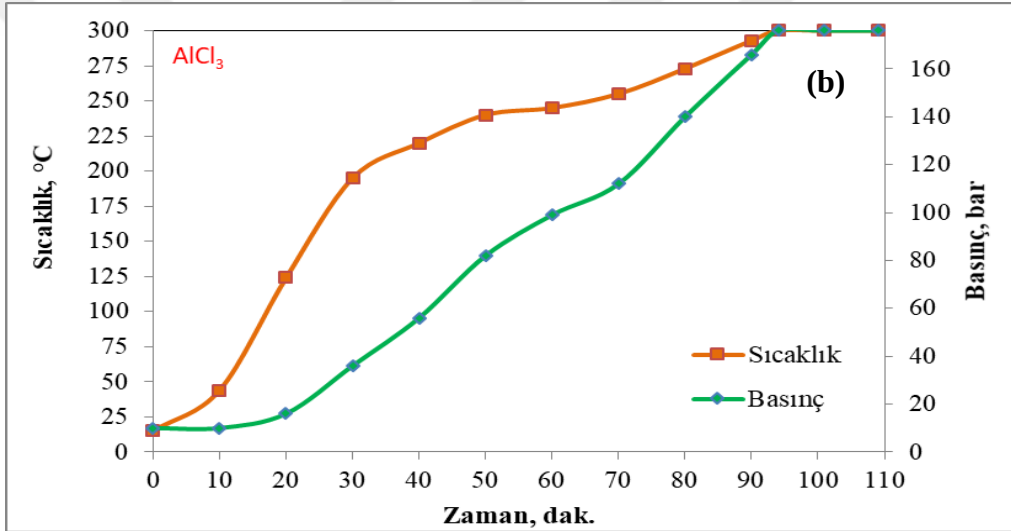
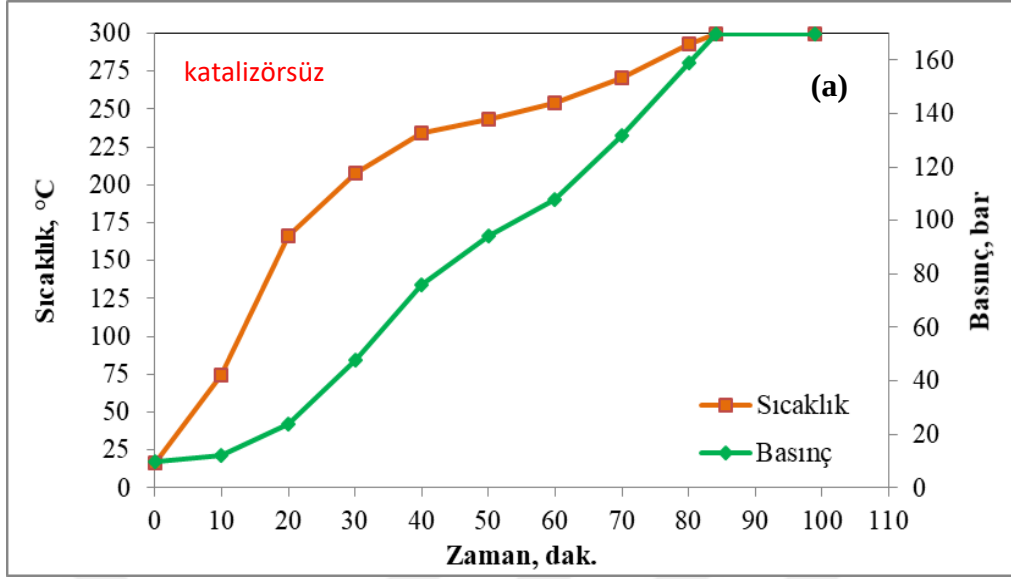


Şekil 5.1. Parr otoklav.

HTL deneylerinde reaktör içerisine 15 g zeytin kspesti (kuru bazda) konularak 150 mL deiyonize su eklenmiştir. Katalitik HTL deneylerinde ise aynı prosedür uygulanarak 1,5 g katalizör (AlCl_3 ve SnCl_2) reaktör içerisine eklenmiştir. Reaktör içerisine ekleme işlemi gerçekleştirilip reaktör kapatıldıktan sonra reaktör içerisinde bulunan hava azot gazı ile yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Deney başlamadan önce reaktör içerisine 10 bar'lık azot gazı uygulanarak istenilen sıcaklık (250-330 °C) ve sürelerde (5-60 dk) deneyler gerçekleştirilmiştir. HTL deneylerinde reaktör içerisinde bulunan karıştırıcı 250 rpm'de sürekli dönerek numune karıştırılmıştır. Katalitik HTL deneyleri optimum deneysel koşul olarak belirlenen 300 °C sıcaklık ve 15 dk süresinde gerçekleştirilmiştir. Kıyaslama amacıyla HTL deneyleri optimum koşullar altında deiyonize su yerine metanol kullanılarak süperkritik metanol sıvılaştırması (SCMEL) termal ve katalitik olarak gerçekleştirilmiştir. HTL deneyleri üç defa tekrar edilerek biyo-yağ ve biyo-ar verimi için standart sapmalar hesaplanmıştır. Aşağıda katalizörsüz ve katalizörlü deneyler için optimum koşullardaki sıcaklık ve basınç profilleri HTL ve SCMEL şekil 5.2 ve şekil 5.3'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. HTL sıcaklık basınç grafiği a) Katalizörsüz, b) AlCl_3 , c) SnCl_2 .



Şekil 5.3. SCMEL sıcaklık basınç grafiği a) Katalizörsüz, b) $AlCl_3$, c) $SnCl_2$.

Deneyler tamamlandıktan sonra, reaktörün sıcaklığı oda sıcaklığına gelene kadar soğutulmuştur. Reaktör içerisindeki gaz ürün boşaltma vanası ile ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra, reaktör içeriği ve duvarları diklorometan (CH_2Cl_2) ile yıkanarak bir behere alınmıştır. Sıvı ve katı ürünler vakum filtrasyonu işlemi uygulanarak birbirinden ayrıştırılmıştır. Sıvı faz diklorometan ile ekstrakte edilmiştir. Organik faz ayırma hunisine alınarak su fazı ve organik faz birbirinden ayrıştırılmıştır. Organik faza sodyum sülfat (Na_2SO_4) eklenerek eser miktarda olabilecek nemin ortamdan uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Organik faz süzülerek bir balona alınmış ve döner buharlaştırıcıda çözücü madde (CH_2Cl_2) uzaklaştırılarak elde edilen biyo-yag tartılmıştır. Sıvı ve katı ürünler ayrıldıktan sonra filtre kağıdı üstünde kalan katı ürünler 105 °C’de dört saat etüv içerisinde kurutulduktan sonra tartılarak miktarı tespit edilmiş ve bu ürüne biyo-çar adı verilmiştir.

5.3. ANALİZLER

HTL ve SCMEL deneylerinden elde edilen biyo-yaglardaki uçucu fraksiyonlar Agilent 6890 marka gaz kromatografi (GC) kütle spektrometresi (MS, Agilent 5973) cihazı ile tayin edilmiştir. GC fırın sıcaklığı şu şekilde programlanmıştır; 40 °C başlangıç sıcaklığında dakikada 2 °C ısıtma hızı ile 5 dk bekletme süresiyle sıcaklık 170 °C’ye getirilmiştir. Bu sıcaklıkta 5 dakika bekletildikten sonra dakikada 5 °C’lik ısıtma hızı ile sıcaklık 270 °C’ye getirilmiştir. 10 dakika 270 °C’de bekledikten sonra sıcaklık dakikada 5 °C’lik ısıtma hızı ile 280 °C’ye getirilerek bu son sıcaklıkta 5 dakika bekletilmiştir. Elde edilen veriler Ulusal Standart ve Teknoloji Enstitüsü kütüphanesi ile G1035A yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir. Tayin edilen piklerin bağıl yüzde alanları toplamı iyon kromatogramında GC-MS analiziyle elde edilmiştir.

Hammadde, biyo-yag ve biyo-çar elementel analizleri LECO CHNS 932 marka elementel analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elementel analizler üç kez tekrar edilerek, bu üç analizin ortalama değeri rapor edilmiştir. Hammadde, biyo-yag ve biyo-çarların üst ısı değeri (ÜİD) Dulong formülü kullanılarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır.

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

Uçucu madde ASTM D3174-12 metodu, kül ise ASTM D3175-20 metoduna göre tayin edilerek, Sabit karbon (SK) miktarı ise aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$SK, a\grave{g}.\% = 100 - (UM, a\grave{g}.\% + K\ddot{u}l, a\grave{g}.\%)$$

5.3.1. Nem Tayini

Hammaddenin nem tayini için önceden sabit tartıma getirilmiş saat camına 1,0 g numune alınarak 103 ±2 °C'deki etöv içerisinde 2 saat bırakılmıştır. Etövden alınan numune desikatörde oda sıcaklığına getirilerek tartılmıştır. Bu işleme tartımlar arasındaki fark en fazla 0,1 mg olana kadar devam edilmiştir.

Hammadde için nemin ağırlıkça yüzdesi aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$Nem (\%a\grave{g}.) = \frac{N_1 - N_2}{N_1} \times 100$$

N₁: Başlangıçta alınan hammaddenin kütlesi (g)

N₂: Etövde kurutulduktan sonraki hammadde kütlesi (g)

5.3.2. Uçucu Madde Tayini

Uçucu madde tayini hammadde için yapılmıştır. 1,0 g numune alınarak sabit tartıma getirilmiş olan porselen kroze içine bırakılmıştır. Kapağı kapalı olacak şekilde önceden 950 °C'ye getirilmiş olan kül fırınının içerisinde konulup, 7 dakika süreyle bekletildikten sonra çıkartılmış ve desikatörde oda sıcaklığına getirilerek tartılmıştır. Bu işleme tartımlar arasındaki fark en fazla 0,1 mg olana kadar devam edilmiştir.

Hammadde ve biyo-çarlardaki uçucu maddenin ağırlıkça yüzdesi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$Uçucu madde (\%ağ.) = \frac{N_1 - N_2}{N_1} \times 100$$

N₁: Başlangıçta alınan numune kütlesi (g)

N₂: Kalan numune kütlesi (g)

5.3.3. Kül Tayini

Daha önceden kurutulmuş 1,0 g numune alınarak sabit tartıma getirilmiş olan porselen kroze içine bırakılmıştır. Porselen kroze, içindeki numune ile oda sıcaklığındaki kül fırınına konularak sıcaklık önce 500 °C'ye getirilmiş ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmiş, sonra sıcaklık 750 °C'ye getirilmiş ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletildikten sonra çıkarılarak desikatörde oda sıcaklığına getirilerek tartılmıştır. Bu işleme tartımlar arasındaki fark en fazla 0,1 mg olana kadar devam edilmiştir.

Hammadde ve hidroçarlardaki külün ağırlıkça yüzdesi aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$Kül (\%ağ.) = \frac{N_2}{N_1} \times 100$$

N₁: Başlangıçtaki numune kütlesi (g)

N₂: Kül kütlesi (g)

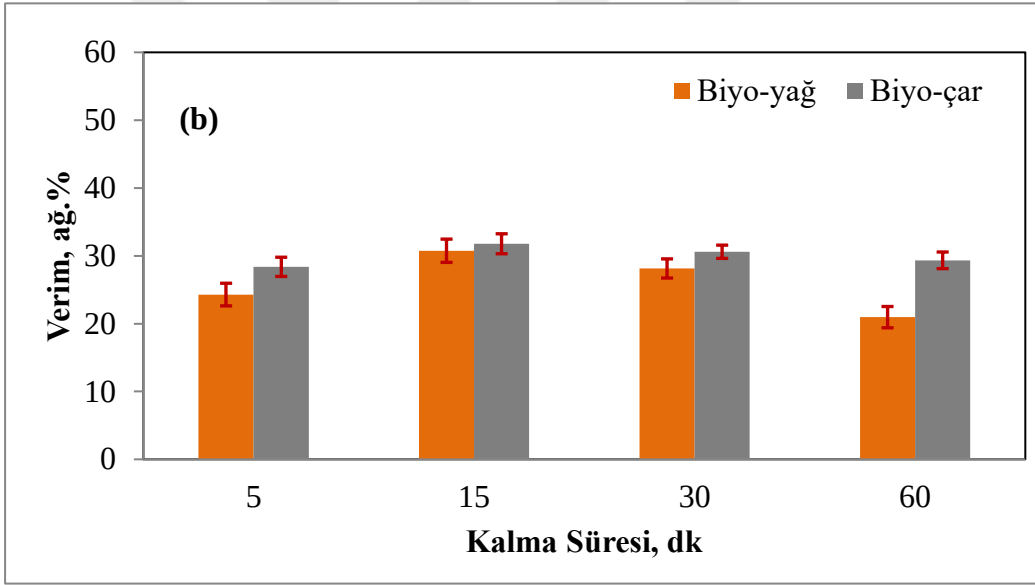
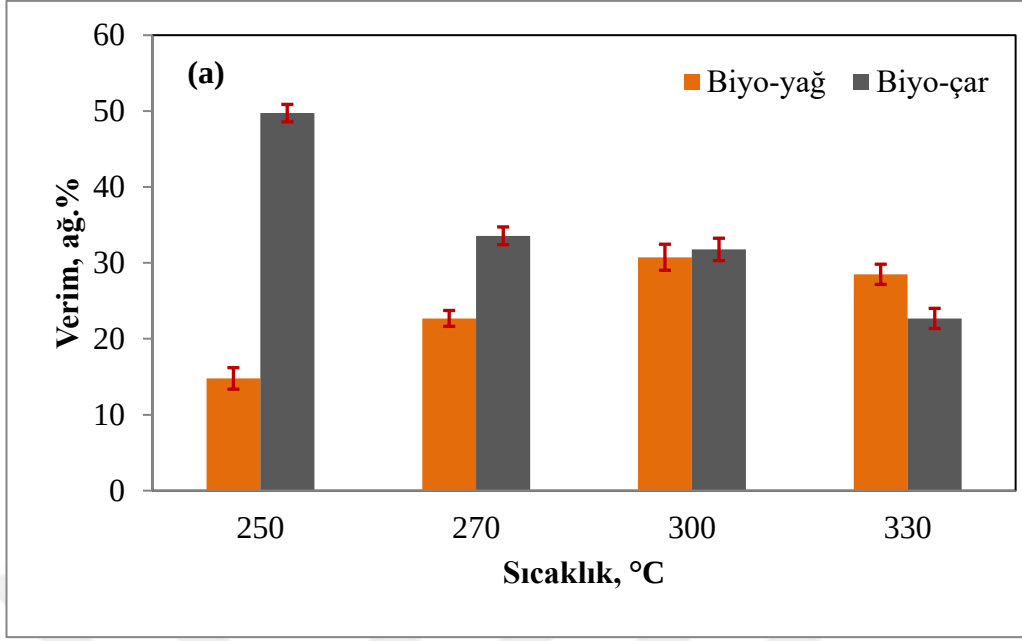
BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. ZEYTİN KÜSPESİNİN HİDROTERMAL SIVILAŞTIRILMASI

6.1. Biyo-yag ve Biyo-çar Verimlerine Sıcaklık ve Bekleme Sürelerinin Etkisi

Hidrotermal sıvılaştırma (HTL) deneyleri 250, 270, 300 ve 330 °C’de 5, 15, 30 ve 60 dakika bekleme sürelerinde gerçekleştirilmiştir. HTL koşullarının optimizasyonu, her seferinde bir değişkenin değiştirilmesi yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Biyo-yag verimleri, sıcaklığın 300 °C’ye yükseltilmesiyle kademeli olarak artmasına rağmen sıcaklığın 300 °C’den 330 °C’ye yükseltilmesiyle, biyo-yag verimi düşmüştür. Yüksek sıcaklıkla birlikte daha fazla parçalanmış ürün meydana geldiği için bunun daha çok gaz ürününün oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle de biyo-yag veriminde azalma meydana gelmiştir [74]. Yüksek sıcaklıkta hem biyo-yagların parçalanması ile bir kısmının gaz ürüne dönüştüğü hem de biyo-çarların bir kısmının gaz ürüne dönüştüğü düşünülmektedir. Çünkü 350 °C’de hem biyo-yag verimi hem de biyo-çar veriminin azaldığı tespit edilmiştir. Önceki çalışmalar 275-350 °C sıcaklık aralıklarının, biyokütle ve atıkların HTL ile işlenmesinden elde edilen yüksek biyo-yag verimleri için genellikle optimum olduğunu göstermiştir [31,75–78]. Şekil 6.1’de 300 °C’de farklı reaksiyon sürelerinde (5-60 dk) biyo-yag verimleri görülmektedir.

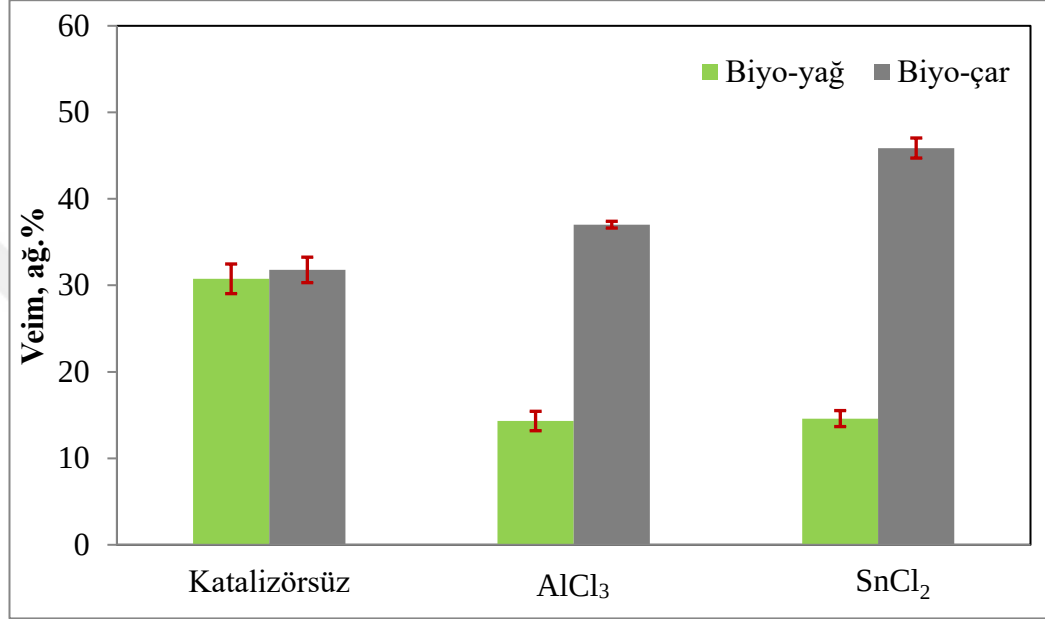


Şekil 6.1. Biyo-yağ verimlerine sıcaklık ve sürenin etkisi.

Bu deney esnasında kullanılan hammaddeye göre reaksiyon süresinin biyo-yağ ve biyo-çar verimine etkisi az olmakla birlikte en yüksek biyo-yağ verimi 15 dk reaksiyon süresinde elde edilmiştir. En yüksek ve en düşük biyo-yağ verimleri sırasıyla ağ. %30,75 ve ağ. %20,96 iken en düşük ve en yüksek biyo-çar verimleri sırasıyla ağ. %28,38 ve ağ. %31,78 olarak bulunmuştur.

6.1.2. Metal Klorür Katalizörlerinin Hidrotermal ve Süperkritik Metanol Sıvılaştırılması ile Biyo-yag ve Biyo-çar Verimine Etkisi

Şekil 6.2’de zeytin küspesinin HTL işleminden alüminyum klorür (AlCl_3) ve kalay (II) klorür (SnCl_2) varlığında elde edilen biyo-yag ve biyo-çar verimleri görülmektedir.

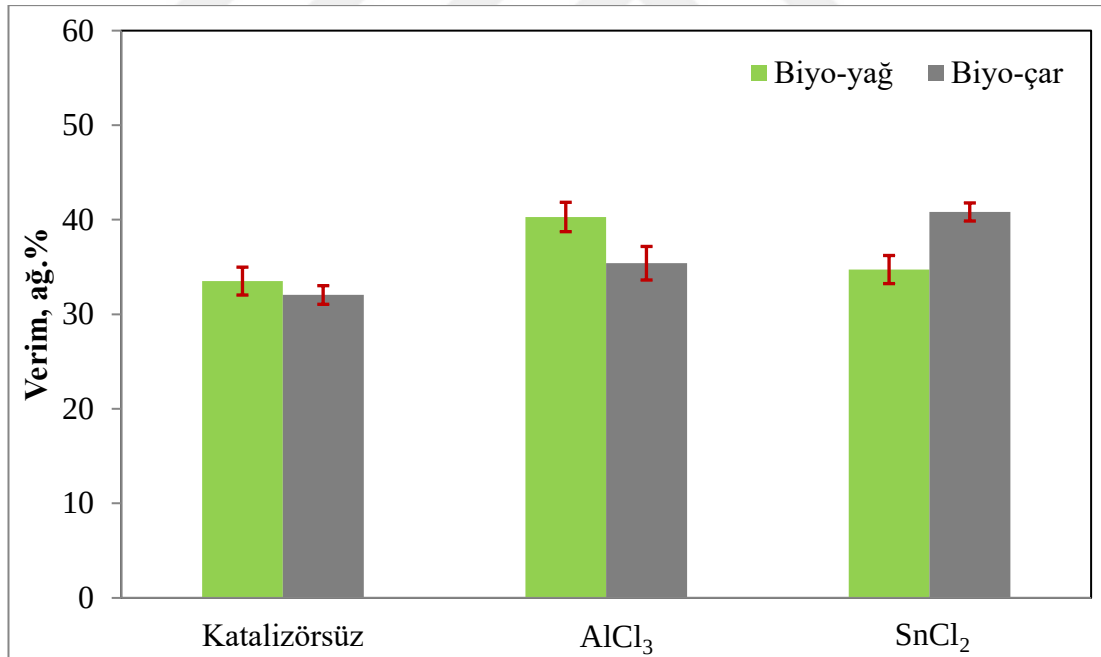


Şekil 6.2. HTL işleminden elde edilen biyo-yag ve biyo-çar verimleri.

Zeytin küspesinin katalizörsüz HTL deneylerinde en yüksek biyo-yag veriminin elde edildiği optimum koşullar 300°C ve 15 dk olarak belirlendiğinden katalizörlü deneyler bu koşullarda gerçekleştirilmiştir. Kullanılan her iki katalizörde biyo-yag verimlerinin azalmasına yol açmıştır. AlCl_3 ’den elde edilen biyo-yag verimi SnCl_2 ’den elde edilen biyo-yag verimine yakın bulunmuştur. Ancak AlCl_3 ’den elde edilen biyo-çar verimi SnCl_2 ’den elde edilen biyo-çar verimine göre daha az bulunmuştur. Katalizör kullanılarak elde edilen biyo-çar verimleri katalizörsüz deneyden elde edilen biyo-çar verimlerinden daha yüksek bulunmuştur. Bu durumda ortaya çıkan sonuca göre metal klorür katalizörlerinin parçalanmış türlerin daha fazla ayrışmasında ve olası yeniden bir araya gelmesinde önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir. Katalizörün yardımıyla biyokütleden meydana gelen küçük parçaların ortamda aşırı bulunduğu ve bu parçaların ya gaz halindeki ürünlere ya da tekrar biyo-çar oluşturmak üzere birleştiği düşünülmektedir [69]. Katalizörlü ve katalizörsüz deneylerden elde edilen biyo-yaglar

arasındaki fark hesaplandığında biyo-yag verimindeki fark AlCl_3 için ağ. %16,44 ve SnCl_2 için ağ. %16,16 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu farklar katalizörsüz deneylerden elde edilen katı ürünlere eklediğinde teorik olarak hesaplanan biyo-çar verimleri SnCl_2 için ağ. %45,87 ve AlCl_3 için ağ. %37,01 şeklinde bulunmuştur. Bu varsayımlardan hareketle AlCl_3 kullanımında parçalanmış türlerde gazlaşmanın baskın olduğu, oysa SnCl_2 katalizörü kullanımında ise parçalanmış türlerin bir araya gelerek rekombinasyon reaksiyonlarına yol açtığı düşünülmektedir.

Önceki çalışmalar, bir reaksiyon ortamı olarak süperkritik metanol kullanımının lignin, selüloz, lignoselüloz ve diğer biyokütlelerin biyo-yaglara yüksek verimlerle dönüştüğünü rapor etmişlerdir [79–82]. Bu nedenle çözücü olarak sıkıştırılmış su yerine süperkritik metanol (SCMEL) kullanılarak deneyler katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiştir. Zeytin küspesinin SCMEL işleminden AlCl_3 ve SnCl_2 kullanımında elde edilen biyo-yag ve biyo-çar verimleri Şekil 6.3’de görülmektedir.



Şekil 6.3. SCMEL işleminden elde edilen biyo-yag ve biyo-çar verimleri.

Zeytin küspesinin katalizör kullanmadan SCMEL ile sıvılaştırılmasından elde edilen biyo-yag verimi ağ. %33,51 olarak bulunmuştur. HTL ile kıyaslandığında SCMEL’den elde edilen biyo-yag verimleri aynı koşullarda HTL’den elde edilen biyo-yag verimlerinden daha yüksek bulunmuştur. SCMEL deneylerinden elde edilen

yüksek biyo-yag verimleri, biyokütlenin etkili bir şekilde ayrışmasına yol açan metanolden daha yüksek hidrojen katılımıyla açıklanabilir. SCMEL deneylerinde en yüksek biyo-yag verimi ağ. %40,29 olup AlCl_3 ile gerçekleştirilen deneyden elde edilmiştir. SCMEL deneylerinden elde edilen biyo-çarlardaki eğilim HTL'den elde edilen biyo-çarlardaki verimlere benzemektedir. En yüksek biyo-çar verimi ağ. %40,82 SnCl_2 kullanılarak gerçekleştirilen deneyden elde edilmiştir.

6.2. Biyo-yag ve Biyo-çar Ürünlerin Özellikleri

6.2.1. HTL İşleminde Elde Edilen Biyo-yagların ve Biyo-çarların Kısmi ve Nihai Analizleri

Zeytin küspesi ve zeytin küspesinin HTL işleminden farklı sıcaklık (250-330 ° C) ve sürelerde (5-60 dk) elde edilen biyo-yagların element içerikleri ve ısı değerleri Çizelge 6.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.1. Hidrotermal işlemde elde edilen biyo-yagların kısmi ve nihai analizleri.

	HTL Koşulları		Elementel içerikler, ağırlık %								
	T (°C)	Zaman (dk)	C	H	N	S	O ^a	H/C	O/C	ÜİD, (MJ/kg)	
ZK	-	-	50,58	6,23	1,49	0,12	41,58	1,48	0,62	18,58	-
	250	15	63,81	6,62	0,92	0,15	28,50	1,24	0,33	25,95	14,79
	270	15	63,88	6,84	0,98	0,14	28,16	1,28	0,33	26,35	22,69
	300	15	68,36	7,54	1,02	0,09	22,99	1,32	0,25	29,78	30,75
	330	15	70,93	7,94	1,13	0,07	19,93	1,34	0,21	31,76	28,50
	300	5	70,65	8,31	0,95	0,11	19,98	1,41	0,21	32,19	24,29
	300	15	68,36	7,54	1,02	0,09	22,99	1,32	0,25	29,78	30,75
	300	30	67,97	7,27	0,95	0,11	23,70	1,28	0,26	29,14	28,14
	300	60	69,23	7,50	1,00	0,18	22,09	1,30	0,24	30,18	20,96

^a farktan

Test edilen koşullarda HTL işleminden sonra elde edilen biyo-yagların karbon içeriği hammaddedeki karbon içeriğinden daha yüksek bulunmuştur. 250 °C 15 dakikada karbon ağı.% 63,81 iken aynı sürede sıcaklığın 330 °C'ye çıkarılması ile karbon ağı.% 70,93 olmuştur. Hammaddenin oksijen içeriği ağı.% 41,58 iken; HTL işleminden sonra en yüksek sıcaklıkta ağı.% 19,93'e düşmüştür. Özellikle HTL işleminden sonra biyo-yaglardaki azalan oksijen seviyeleri sıcaklığa ve biyokütle tipine bağlı olarak ağı.% ~20-29 arasında değişmektedir [83,84]. Önceki çalışmalar biyokütlenin HTL işleminden elde edilen biyo-yaglardaki oksijen içeriğindeki azalmaya dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarının neden olduğunu ortaya koymuştur [84,85]. Sıcaklığın artırılması ile biyo-yaglardaki hidrojen içeriğinde de artma meydana gelmiştir. Biyo-yaglardaki azot ve oksijen gibi heteroatomlar hammaddeden daha düşük bulunmuştur. Yüksek sıcaklıkta önemli derecede de-oksijenasyon meydana gelmiştir. Çünkü hammaddede O/C atomik oranı 0,62 iken en yüksek sıcaklıkta (330 °C) ve 15 dakikalık bekleme süresinde elde edilen biyo-yagdaki O/C atomik oranı 0,21 olarak bulunmuştur.

300 °C sıcaklıkta farklı reaksiyon sürelerinde (5, 15, 30, 60 dk) zeytin küspesinin HTL işleminden elde edilen biyo-yagların elementel analiz ve üst ısı değerleri de Çizelge 6.2'de gösterilmiştir. Bekleme süresinin hem elementel analiz sonuçlarına hem de üst ısı değerlere önemli bir etkisi görülmemiştir. En yüksek karbon ve üst ısı değeri 300 °C'de ve 5 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Biyo-yagın en yüksek ısı değeri 32 MJ/kg olup ham petrol yağının üst ısı değerinden (43 MJ/kg) daha düşük bulunmuştur.

Ham zeytin küspesi ve zeytin küspesinin HTL işleminden farklı sıcaklık (250-330 °C) ve sürelerde (5-60 dk) elde edilen biyo-çarların element içerikleri ve ısı değerleri Çizelge 6.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.2. Zeytin küspesi ve zeytin küspesinden HTL işlemi ile farklı sıcaklık ve sürelerde elde edilen biyo-çarların özellikleri.

Örnek	HTL koşulları		Kısmi analizler, ağırlık %			Elementel içerikler (khkb: kül hariç kuru baz), ağırlık %								
	T (°C)	Zaman (dk)	UM	SK	Kül	C	H	N	S	O ^a	H/C	O/C	ÜİD, (MJ/kg)	Verim, ağırlık %
ZK	-	-	77,14	21,00	1,86	50,58	6,23	1,49	0,12	41,58	1,48	0,62	18,58	-
	250	15	61,17	37,44	1,39	64,55	5,51	1,50	0,13	28,31	1,02	0,33	24,64	49,73
	270	15	47,79	50,49	1,72	70,15	5,58	1,90	0,09	22,28	0,95	0,24	27,70	33,57
	300	15	44,04	53,91	2,05	73,52	5,03	1,98	0,13	19,34	0,82	0,20	28,60	31,78
	330	15	43,05	54,63	2,32	74,21	5,08	2,15	0,10	18,46	0,82	0,19	29,05	27,86
	300	5	45,26	52,72	2,02	68,29	5,26	1,72	0,16	24,57	0,92	0,27	26,22	28,38
	300	15	44,04	53,91	2,05	73,52	5,03	1,98	0,13	19,34	0,82	0,20	28,60	31,78
	300	30	42,49	55,54	1,97	72,05	5,50	1,89	0,13	20,43	0,92	0,21	28,57	30,60
	300	60	39,11	59,27	1,62	73,85	5,23	1,69	0,10	19,13	0,85	0,19	29,03	29,34

^a farktan

Test edilen koşullarda HTL işleminden sonra elde edilen biyo-arların karbon içeriği hammaddeden daha yüksek bulunmuştur. Hammadde ile kıyaslandığında, HTL işleminden sonra elde edilen biyo-arların uçucu madde miktarı daha az, sabit karbonları hammaddeden daha yüksek bulunmuştur. 15 dakikalık bekleme süresinde sıcaklığın arttırılması ile uçucu madde miktarı azalırken sabit karbonda artma gözlenmiştir. Hammaddenin O/C atomik oranı 0,62 iken 330 °C ve 15 dakikalık bekleme süresinde elde edilen biyo-arın O/C atomik oranı ise 0,19 olarak bulunmuştur. Karbon içeriğine benzer şekilde 15 dakikalık bekleme süresinde sıcaklığın arttırılması ile st ısııl değerlerinin de arttığı görülmektedir. Biyo-arların ısııl değerleri 24,64 ile 29,05 MJ/kg arasında değişmiştir. Elde edilen biyo-arlar hem doğrudan katı yakıt olarak hem de kömürle birlikte katı yakıt olarak kullanılma potansiyeline sahiptir [86]. Hammadde ile kıyaslandığında düşük uçucu madde miktarı ve oksijen içeriği, yüksek sabit karbon içeriğine sahip biyo-arların daha iyi bir katı biyoyakıt olduğunu göstermektedir. 300 °C’de farklı bekleme sürelerinde elde edilen biyo-arların elementel analiz sonuçları ve st ısııl değerleri izelge 6.2’de gösterilmiştir. Beklendiği gibi, reaksiyon süresi artırıldığında, biyo-çarlardaki uçucu madde miktarı azalırken sabit karbon artmıştır. Biyo-arların karbon içeriklerinde 15, 30 ve 60 dakikalık reaksiyon sürelerinde önemli bir değişim meydana gelmemiştir. En yüksek ısııl değer 32,19 MJ/kg olup 300 °C ve 5 dakikalık bekleme süresinde elde edilmiştir.

6.2.2. HTL ve SCMEL İşlemlerinden Elde Edilen Biyo-yağ ve Biyo-arların Kısmı ve Nihai Analizleri

Katalizörsüz ve katalizörlü HTL ve SCMEL işlemlerinden elde edilen biyo-yağların elementel içerikler ve st ısııl değerleri izelge 6.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.3. Katalizörsüz ve katalizörlü HTL ve SCMEL işlemlerinden elde edilen biyo-yagların özellikleri.

Deney Koşulları					Elementel içerikler, ağırlık %								
Örnek	T (°C)	Zaman (dk)	İşlem	Katalizör	C	H	N	S	O ^a	H/C	O/C	ÜİD, (MJ/kg)	Verim, ağırlık %
ZK	-	-	-	-	50,58	6,23	1,49	0,12	41,58	1,48	0,62	18,58	-
BO1	300	15	HTL	-	68,36	7,54	1,02	0,09	22,99	1,32	0,25	29,78	30,75
BO2	300	15	HTL	AlCl ₃	73,12	8,70	0,41	0,13	17,64	1,43	0,18	34,00	14,31
BO3	300	15	HTL	SnCl ₂	68,57	8,16	0,40	0,13	22,74	1,43	0,25	30,78	14,59
BO4	300	15	SCMEL	-	60,42	7,46	1,11	0,10	30,91	1,48	0,38	30,91	33,51
BO5	300	15	SCMEL	AlCl ₃	67,62	8,76	0,87	0,07	22,68	1,55	0,25	31,32	40,29
BO6	300	15	SCMEL	SnCl ₂	59,92	7,11	1,41	0,11	31,45	1,42	0,39	24,80	34,73

^a farktan

SCMEL işlemiyle karşılaştırıldığında, HTL işleminden elde edilen biyo-yagların karbon içeriğinin aynı koşullar altında daha yüksek olduğu görülmektedir. AlCl_3 katalizörü kullanılarak elde edilen biyo-yagların karbon içeriği her iki dönüşüm işleminde (HTL ve SCMEL) katalizörsüz ve SnCl_2 katalizörü kullanılarak elde edilen biyo-yaglardan daha yüksek bulunmuştur. Katalizörsüz HTL işleminden elde edilen biyo-yagın O/C atomik oranı 0,25 iken, AlCl_3 katalizörü kullanılarak elde edilen biyo-yagda ise bu oran 0,18'e düşmüştür. Katalizörsüz SCMEL işleminden elde edilen biyo-yagın O/C atomik oranı 0,38 iken, AlCl_3 katalizörü kullanılarak elde edilen biyo-yagda bu oran 0,25'e düşmüştür. Bu sonuçlar AlCl_3 katalizörünün her iki dönüşüm işleminde biyo-yaglarda önemli derecede de-oksijenasyona neden olduğu ve dekarboksilasyon reaksiyonlarını kolaylaştırdığı düşünülmektedir. AlCl_3 'ün aksine, SnCl_2 katalizörü biyo-yagların elementler bileşimi açısından her iki işlemde de neredeyse hiç etki göstermemiştir. Biyo-yaglardaki en yüksek üst ısı değeri (34 MJ/kg) zeytin küspesinin HTL işleminden AlCl_3 kullanımı ile gerçekleşmiştir.

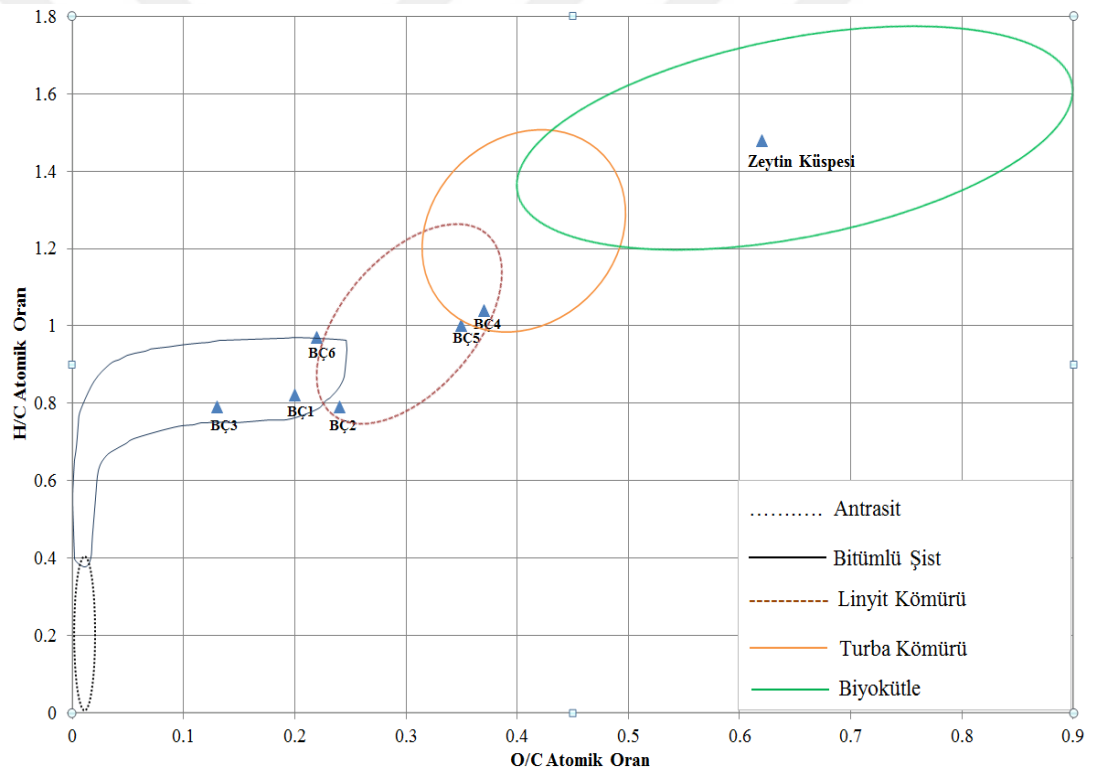
Katalizörsüz ve katalizörlü HTL ve SCMEL işlemlerinden elde edilen biyo-çarların elementel içerikleri ve üst ısı değerleri çizelge 6.4'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.4. Katalizörsüz ve katalizörlü HTL ve SCMEL işlemlerinden elde edilen biyo-çarların özellikleri.

DeneySEL koşullar				Kısmi analiz, ağı. %				Elementel içerikler(khkb), ağı. %								
Örnek	T (°C)	Zaman (dk)	İşlem	Katalizör	UM	SK	Kül	C	H	N	S	O ^a	H/C	O/C	ÜİD, (MJ/kg)	Verim, ağı. %
ZK	-	-	-	-	77,14	21,00	1,86	50,58	6,23	1,49	0,12	41,58	1,48	0,62	18,58	-
BÇ1	300	15	HTL	-	44,04	53,91	2,05	73,52	5,03	1,98	0,13	19,34	0,82	0,20	28,60	31,78
BÇ2	300	15	HTL	AlCl ₃	36,30	55,74	7,96	71,22	4,66	1,31	0,02	22,78	0,79	0,24	26,66	37,01
BÇ3	300	15	HTL	SnCl ₂	30,38	45,21	24,41	79,38	5,24	1,61	0,03	13,75	0,79	0,13	31,86	45,87
BÇ4	300	15	SCMEL	-	59,21	36,78	4,01	62,38	5,38	1,05	0,04	31,14	1,04	0,37	23,22	32,04
BÇ5	300	15	SCMEL	AlCl ₃	34,16	54,75	11,09	63,18	5,27	1,73	0,08	29,74	1,00	0,35	23,59	35,40
BÇ6	300	15	SCMEL	SnCl ₂	28,18	53,73	18,09	71,25	5,75	1,90	0,05	21,05	0,97	0,22	28,54	40,82

^a farktan

Hammadde ile kıyaslandığında katalizörlü ve katalizörsüz HTL ve SCMEL işlemlerinden elde edilen biyo-çarlardaki uçucu madde miktarının daha az, sabit karbon miktarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Her iki dönüşüm yönteminde katalizör kullanımı biyo-çarlarda kül içeriğinin artmasına yol açmıştır. SnCl_2 katalizörü kullanılarak elde edilen biyo-çarların kül içeriği aynı koşullar altında AlCl_3 katalizörü kullanılarak elde edilen biyo-çarların kül içeriğinden daha yüksek bulunmuştur. HTL işleminden elde edilen biyo-çarların üst ısıl değerleri aynı koşullarda SCMEL'den elde edilen biyo-çarların ısıl değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. Biyo-çarların yakıt kalitesini değerlendirmek için van Krevelen grafiği çizilmiştir. Şekil 6.4'de Van Krevelen grafiği verilmiştir.



Şekil 6.4. van Krevelen grafiği.

SnCl_2 katalizörü kullanılarak elde edilen biyo-çarlar her iki dönüşüm işleminde de bitümlü şist kömür sınıfındayken, AlCl_3 katalizörü kullanılarak elde edilen biyo-çarlar linyit kömürü sınıfında yer almaktadır.

Çizelge 6.5'de biyo-yağ ve biyo-çarlardaki karbon miktarı görülmektedir.

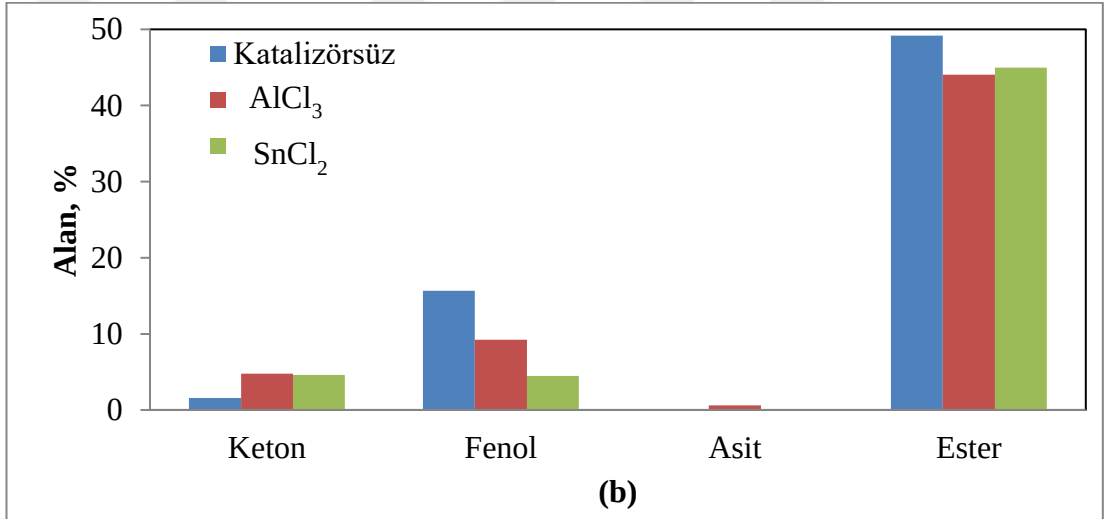
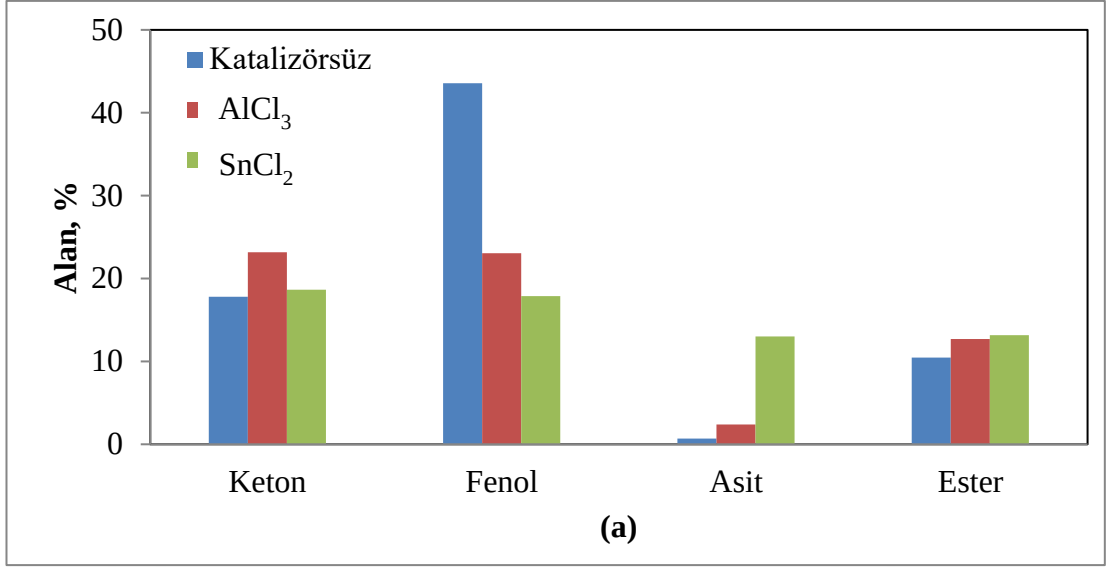
Çizelge 6.5. Karbon geri kazanım yüzdeleri.

Dönüşüm Türü	Katalizör	Biyo-yag içerisindeki karbon (%)	Biyo-çar içerisindeki karbon (%)	Toplam Karbon (%)
HTL	-	41,50	46,11	87,61
HTL	AlCl ₃	20,69	52,04	72,73
HTL	SnCl ₂	19,76	71,94	91,70
SCMEL	-	40,05	39,53	79,58
SCMEL	AlCl ₃	53,62	44,14	97,76
SCMEL	SnCl ₂	41,11	57,44	98,55

HTL işleminde katalizör kullanımı ile biyo-yagdaki karbon yüzdesi düşerken, SCMEL işleminde katalizör kullanımı biyo-yagdaki karbon yüzdesini arttırmıştır. Katalitik tepkimelerden elde edilen biyo-çarlardaki karbon miktarı katalizörsüz tepkimelerden elde edilen biyo-çarlardaki karbon yüzdesinden daha fazla bulunmuştur. Katalizör kullanımı ile biyo-çarlardaki karbon yüzdelerinde artış meydana gelmiştir. Toplam geri kazanılan karbon miktarı katalizörlü SCMEL işleminde oldukça yüksek bulunmuştur. Bunun sebebi ise biyo-yaglara SCMEL işlemi sırasında metanolün bozunmasından kaynaklanan ara ürünlerin katılmasıdır [87,88].

6.2.3. Biyo-yagların Bileşimi

Biyo-yagların bileşimi GC-MS analizi ile tayin edilmiştir. Katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen HTL ve SCMEL işlemlerinden elde edilen biyo-yaglar keton, asit, ester ve fenol olarak sınıflandırılmış ve sonuçlar Şekil 6.5’de gösterilmiştir.



Şekil 6.5. Katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen a) HTL ve b) SCMEL işlemlerinden elde edilen biyo-yagların sınıflandırılması.

Katalitik HTL deneylerinde, ketonların ve fenollerin bağıl verimleri hemen hemen birbirine yakın çıkmaktadır. Katalizörsüz HTL işleminden elde edilen biyo-yagdaki fenollerin yüzdesi % 43,6 iken AlCl₃ katalizörü kullanımı ile % 23 ve SnCl₂ katalizörü kullanımı ile % 17,9'a düşmüştür. Katalizörlü ve katalizörsüz SCMEL işleminden elde edilen biyo-yaglardaki esterlerin bağıl bollukları oldukça yüksek bulunmuştur. Biyo-yaglardaki aydınlatılan bileşiklerin isimleri ve bağıl yüzdeleri Çizelge 6.6'da gösterilmiştir. Katalizörsüz HTL işleminden elde edilen biyo-yagda öne çıkan fenolik bileşikler 2-metoksifenol ve 2,6-dimetoksifenoldür. Fenolik bileşiklerin başlıca ligninden meydana geldiği bilinmektedir [89]. Bu bileşiklerin bağıl yüzdelerinin

SnCl_2 ve AlCl_3 kullanımı ile azaldığı görülmektedir. Buda katalizör yardımıyla bu bileşiklerin bozunarak katekol gibi başka bileşiklere dönüştüğünü düşündürmektedir. Katalizörsüz HTL işlemi ile kıyaslandığında katalizör kullanımının ketonların bağlı yüzdelelerini arttırdığı görülmektedir. Siklik ve alifatik ketonlar şekerlerin bozunmasından oluşmaktadır [90]. Katalitik SCMEL işleminden elde edilen biyo-yaglarda bol miktarda yağ asitleri ve katalizör kullanımı ile bu yağ asitlerinin bağlı verimlerinin azaldığı görülmektedir. SCMEL işleminden elde edilen biyo-yaglarda metil ve metoksi fonksiyonel gruplarına sahip bileşiklerin öne çıktığı tespit edilmiştir. Buda metanolün SCMEL işlemi esnasında bozunarak metil ve metoksi şeklinde biyo-yaglara katıldığını düşündürmektedir [88]. SCMEL'den elde edilen biyo-yaglardaki toplam karbon yüzdelерinin yüksek olması da bu öngörüyü desteklemektedir.

Çizelge 6.6. Zeytin küspesinden elde edilen biyo-yagların (300°C ve 15 dk) içerikleri.

Bileşiklerin Adı	Bağıl Alan, %					
	HTL			SCMEL		
	-	AlCl ₃	SnCl ₂	-	AlCl ₃	SnCl ₂
<i>Ketonlar</i>						
Siklopentanon	0,64	0,90	0,74	-	-	-
2-Siklopenten-1-on	1,59	3,40	2,12	-	-	-
2-metilsiklopentanon	-	0,17	0,11	0,25	-	-
2-metil-2-siklopenten-1-on	3,14	2,42	2,59	-	0,65	0,69
1-(2-Furanil)ethanon	0,67	0,13	0,10	-	0,22	0,38
Butirolakton	0,80	0,81	0,59	0,38	-	0,43
2,5-Hekzanedion	1,01	0,48	0,56	-	0,79	-
(5S)-5-methildihidrofuran-2(3H)-on	-	1,51	0,56	-	-	-
3-Metil-2-siklopenten-1-on	1,27	2,09	1,48	0,14	-	0,76
3,4-Dimetil-2-siklopenten-1-on	0,56	-	0,21	-	-	-
2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on	1,87	2,21	1,41	0,13	-	0,43
3-Metil-1,2-siklopentandion	2,13	0,34	-	-	3,11	-
3,4-Dimetil-2-hidroksi siklopent-2-en-1-on	0,45	-	-	0,66	-	1,90
1-(4-Hidroksi-3-metoksifenil) ethanon	1,07	-	-	-	-	-
1-(2,4,6-Trihidroksifenil)-2-pentanon	1,18	-	-	-	-	-
Dihidro-5-tetradesil-2(3H)furanon	1,43	8,72	8,17	-	-	-
TOPLAM	17,81	23,18	18,64	1,56	4,77	4,59

Çizelge 6.6. (Devam ediyor)

Bileşiklerin Adı	Bağıl Alan, %					
	HTL			SCMEL		
	-	AlCl ₃	SnCl ₂	-	AlCl ₃	SnCl ₂
<i>Fenoller</i>						
Fenol	1,21	2,18	1,59	-	-	-
2-Metilfenol	-	0,74	0,32	-	-	-
3-Metilfenol	0,84	1,15	0,62	-	-	0,29
2-Metoksifenol	14,95	6,63	4,83	4,86	3,71	1,40
4-Etilfenol	0,45	0,74	0,48	-	0,31	0,51
2,3-Dimetilfenol	-	0,53	0,32	-	-	-
2-Metoksi-4-metilfenol	2,37	0,67	0,41	0,57	0,79	-
1,2-Benzendiol	1,65	3,93	3,23	0,39	0,73	-
3-Metoksi-1,2-benzendiol	3,34	2,42	3,12	1,13	-	1,64
3-Metil-1,2-benzenediol	0,41	0,33	0,14	-	-	-
4-Etil-2-metoksifenol	2,83	0,32	0,19	2,14	1,64	0,65
4-Metil-1,2-benzendiol	0,60	1,27	0,77	5,50	-	-
2,6-Dimetoksifenol	12,51	0,52	0,86	0,20	0,89	-
2-Metoksi-3-(2-propenil)fenol	0,70	-	-	-	-	-
2-Metoksi-4-propilfenol	1,70	-	-	0,85	1,14	-
4-Etil-1,3-benzendiol	-	1,61	0,99	-	-	-
TOPLAM	43,56	23,04	17,87	15,64	9,21	4,49

Çizelge 6.6. (Devam ediyor)

Bileşiklerin Adı	Bağıl Alan, %					
	HTL			SCMEL		
	-	AlCl ₃	SnCl ₂	-	AlCl ₃	SnCl ₂
Asitler						
Levulinik asit	-	1,44	10,94		-	-
Dodekanoik asit	-	0,93	1,11	-	-	-
n-Hexadekanoik asit	0,28	-	0,13	-	-	-
(E)-9-Oktadekenoik asit	0,41	-	0,83	-	0,62	-
TOPLAM	0,69	2,37	13,01	-	0,62	-
Esterler						
2-Hiroksi-2-metilpropanoik asit, metil ester	-	-	-	2,19	6,69	17,64
Metoksi-asetic asit metil ester	-	-	-	0,11	0,76	2,67
2-Metoksi-propanoik asit, metil ester	-	-	-	-	0,67	2,41
2-Hidroksi-butanoik asit, metil ester	-	-	-	3,07	2,87	5,79
Metil levulinat	-	2,18	2,01	0,67	4,69	2,73
Butandioik asit, dimetil ester	-	-	-	0,94	1,20	1,41
Pentandioik asit, dimetil ester	-	-	-	0,82	1,13	1,13
Hexadekanoic asit, metil ester	2,22	2,56	2,73	7,16	5,47	2,16
8,11-Octadekadienoik asit, metil ester	0,43	-	-	3,27	1,38	0,74
8-Oktadekenoik asit, metil ester	5,82	2,13	3,88	2,66	12,60	6,72
(Z)-9-Oktadekenoik asit, metil ester	-	2,95	1,48	25,60	3,86	-
11-Oktadekenoik asit, metil ester	2,00	1,71	1,82	-	0,87	0,94
Oktadekanoik asit, metil ester	-	0,99	1,06	2,04	1,50	0,62
Eikosanoik asit, metil ester	-	0,19	0,20	0,63	0,36	-
TOPLAM	10,47	12,71	13,18	49,16	44,05	44,96

BÖLÜM 7

SONUÇLAR

Hidrotermal sıvılaştırma (HTL) deneyleri 250, 270, 300 ve 330 °C’de 5, 15, 30 ve 60 dakika bekleme sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Biyo-yag verimleri, sıcaklığın 300 °C’ye yükseltilmesiyle kademeli olarak artmasına rağmen sıcaklığın 300 °C’den 330 °C’ye yükseltilmesiyle, biyo-yag verimi düşmüştür. 350 °C’de hem biyo-yag verimi hem de biyo-çar veriminin azaldığı tespit edilmiştir.

Reaksiyon süresinin biyo-yag ve biyo-çar verimine etkisi az olmakla birlikte en yüksek biyo-yag verimi 15 dk reaksiyon süresinde elde edilmiştir. En yüksek ve en düşük biyo-yag verimleri sırasıyla ağ. %30,75 ve ağ. %20,96 iken en düşük ve en yüksek biyo-çar verimleri sırasıyla ağ. %28,38 ve ağ. %31,78 olarak bulunmuştur.

HTL deneylerinde kullanılan her iki katalizör de biyo-yag verimlerinin azalmasına yol açmıştır. $AlCl_3$ ’den elde edilen biyo-yag verimi $SnCl_2$ ’den elde edilen biyo-yag verimine yakın bulunmuştur. Ancak $AlCl_3$ ’den elde edilen biyo-çar verimi $SnCl_2$ ’den elde edilen biyo-çar verimine göre daha az bulunmuştur. Katalizör kullanılarak elde edilen biyo-çar verimleri katalizörsüz deneyden elde edilen biyo-çar verimlerinden daha yüksek bulunmuştur.

Zeytin küspesinin katalizör kullanmadan süperkritik metanol sıvılaştırılmasından (SCMEL) elde edilen biyo-yag verimi ağ.% 33,51 olarak bulunmuştur. HTL ile kıyaslandığında SCMEL’den elde edilen biyo-yag verimleri aynı koşullarda HTL’den elde edilen biyo-yag verimlerinden daha yüksek bulunmuştur. SCMEL deneylerinde en yüksek biyo-yag verimi ağ.% 40,29 olup $AlCl_3$ ile gerçekleştirilen deneyden elde edilmiştir. SCMEL deneylerinden elde edilen biyo-çarlardaki eğilim HTL’den elde edilen biyo-çarlardaki verimlere benzemektedir. En yüksek biyo-çar verimi ağ. %40,82 $SnCl_2$ kullanılarak gerçekleştirilen deneyden elde edilmiştir.

HTL işleminden sonra elde edilen biyo-yagların karbon içeriği hammaddedeki karbon içeriğinden daha yüksek bulunmuştur. 250 °C sıcaklık 15 dakikada karbon ağ.% 63,81 iken aynı sürede sıcaklığın 330 °C'ye çıkarılması ile karbon ağ.% 70,93 olmuştur. Hammaddenin oksijen içeriği ağ.% 41,58 iken; HTL işleminden sonra, en yüksek sıcaklıkta ağ.% 19,93'e düşmüştür. En yüksek karbon ve üst ısıl değer 300 °C' de ve 5 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Biyo-yagın en yüksek ısıl değeri 32 MJ/kg olup ham petrol yagının üst ısıl değerinden (43 MJ/kg) daha düşük bulunmuştur.

HTL işleminden sonra elde edilen biyo-çarların karbon içeriği hammaddeden daha yüksek bulunmuştur. Hammadde ile kıyaslandığında, HTL işleminden sonra elde edilen biyo-çarların uçucu madde miktarı daha az, sabit karbonları hammaddeden daha yüksek bulunmuştur. 15 dakikalık bekleme süresinde sıcaklığın artırılması ile uçucu madde miktarı azalırken sabit karbonda artma gözlenmiştir. Hammaddenin O/C atomik oranı 0,62 iken 330 °C ve 15 dakikalık bekleme süresinde elde edilen biyo-çarın O/C atomik oranı ise 0,19 olarak bulunmuştur. Biyo-çarların ısıl değerleri 24,64 ile 29,05 MJ/kg arasında değişmiştir. Reaksiyon süresi artırıldığında, biyo-çarlardaki uçucu madde miktarı azalırken sabit karbon artmıştır. En yüksek ısıl değer 32,19 MJ/kg olup 300 °C ve 5 dakikalık bekleme süresinde elde edilmiştir.

SCMEL işleminde karşılaştırıldığında, HTL işleminden elde edilen biyo-yagların karbon içeriğinin aynı koşullar altında daha yüksek olduğu bulunmuştur. AlCl₃ katalizörü kullanılarak elde edilen biyo-yagların karbon içeriği her iki dönüşüm işleminde (HTL ve SCMEL) katalizörsüz ve SnCl₂ katalizörü kullanılarak elde edilen biyo-yaglardan daha yüksek bulunmuştur. Katalizörsüz HTL işleminden elde edilen biyo-yagın O/C atomik oranı 0,25 iken, AlCl₃ katalizörü kullanılarak elde edilen biyo-yagda ise bu oran 0,18'e düşmüştür. Katalizörsüz SCMEL işleminden elde edilen biyo-yagın O/C atomik oranı 0,38 iken, AlCl₃ katalizörü kullanılarak elde edilen biyo-yagda bu oran 0,25'e düşmüştür. AlCl₃'ün aksine, SnCl₂ katalizörü biyo-yagların elementler bileşimi açısından her iki işlemde de neredeyse hiç etki göstermemiştir. Biyo-yaglardaki en yüksek üst ısıl değer (34 MJ/kg) zeytin küspesinin HTL işleminden AlCl₃ kullanımı ile gerçekleşmiştir.

Hammadde ile kıyaslandığında katalizörlü ve katalizörsüz HTL ve SCMEL işlemlerinden elde edilen biyo-çarlardaki uçucu madde miktarının daha az, sabit karbon miktarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Her iki dönüşüm yönteminde katalizör kullanımı biyo-çarlarda kül içeriğinin artmasına yol açmıştır. SnCl_2 katalizörü kullanılarak elde edilen biyo-çarların kül içeriği aynı koşullar altında AlCl_3 katalizörü kullanılarak elde edilen biyo-çarların kül içeriğinden daha yüksek bulunmuştur. HTL işleminden elde edilen biyo-çarların üst ısı değerleri aynı koşullarda SCMEL'den elde edilen biyo-çarların ısı değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. SnCl_2 katalizörü kullanılarak elde edilen biyo-çarlar her iki dönüşüm işleminde de bitümlü şist kömür sınıfında yer alırken, AlCl_3 katalizörü kullanılarak elde edilen biyo-çarlar linyit kömürü sınıfında yer almıştır.

Katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilen HTL ve SCMEL işlemlerinden elde edilen biyo-yaglar keton, asit, ester ve fenol olarak sınıflandırılmıştır. Katalitik HTL deneylerinde, ketonların ve fenollerin bağıl verimleri hemen hemen birbirine yakın bulunmuştur. Katalizörsüz HTL işleminden elde edilen biyo-yagdaki fenollerin yüzdesi % 43,6 iken AlCl_3 katalizörü kullanımı ile % 23 ve SnCl_2 katalizörü kullanımı ile % 17,9'a düşmüştür. Katalizörlü ve katalizörsüz SCMEL işleminden elde edilen biyo-yaglardaki esterlerin bağıl bollukları oldukça yüksek bulunmuştur. Katalizörsüz HTL işleminden elde edilen biyo-yagda öne çıkan fenolik bileşikler 2-metoksifenol ve 2,6-dimetoksifenoldür. Fenolik bileşiklerin bağıl yüzdelerinin SnCl_2 ve AlCl_3 kullanımı ile azaldığı görülmektedir. Katalizörsüz HTL işlemi ile kıyaslandığında katalizör kullanımının ketonların bağıl yüzdelerini arttırdığı gözlenmiştir. Katalitik SCMEL işleminden elde edilen biyo-yaglarda bol miktarda yağ asitleri ve katalizör kullanımı ile bu yağ asitlerinin bağıl verimlerinin azaldığı gözlenmiştir. SCMEL işleminden elde edilen biyo-yaglarda metil ve metoksi fonksiyonel gruplarına sahip bileşiklerin öne çıktığı tespit edilmiştir.

Ülkemiz zeytinyağı üretiminde dünyada önde gelen ülkeler arasındadır. Atık malzemelerden katma değeri yüksek ürünlerin elde edilmesini amaçlayan bu tez çalışması, zeytinyağı fabrikalarındaki atığın büyük bir kısmını oluşturan zeytin küspesinden hidrotermal ve süperkritik metanol sıvılaştırılması ile biyo-yag ve biyo-çar elde edilebileceğini göstermiştir. Elde edilen biyo-yaglar kimyasal hammadde

veya iyileştirilerek sıvı biyo-yakıt olarak kullanılabileceği gibi elde edilen biyo-çarlar da katı biyo-yakıt ve toprağı iyileştirici madde olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir.



KAYNAKLAR

1. Tekin, K., "Biyokütlenin bor katalizörleri varlığında hidrotermal dönüşümü", Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversite Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2013).
2. Tekin, K., Karagöz, S., and Bektaş, S., "A review of hydrothermal biomass processing", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40: 673–687 (2014).
3. Alper, K., Tekin, K., Karagöz, S., and Ragauskas, A. J., "Sustainable energy and fuels from biomass: a review focusing on hydrothermal biomass processing", *Sustainable Energy & Fuels*, 4 (9): 4390–4414 (2020).
4. Güler, Ç. and SA, V., "Çevre sağlığı", *Halk Sağlığı Temel Bilgiler*, 2: 540–548 (2012).
5. Speight, J. G., "Handbook of Coal Analysis", *John Wiley & Sons*, 1-3, (2015).
6. İnternet: Tubitak Bilim ve Teknik, "Fosil Yakıtlar | Bilim Teknik", <https://bilimteknik.tubitak.gov.tr/content/fosil-yakitlar> (2021).
7. Sharma, R. K. and Bakhshi, N. N., "Catalytic upgrading of biomass-derived oils to transportation fuels and chemicals", *The Canadian Journal Of Chemical Engineering*, 69 (5): 1071–1081 (1991).
8. İnternet: BP, "Bp Statistical Review of World Energy 2020", 68, <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html> (2020).
9. İnternet: U.S. Energy Information Administration (EIA), "Short-Term Energy Outlook - ", https://www.eia.gov/outlooks/steo/report/global_oil.php (2021).
10. Speight, J. G., "Natural Gas: A Basic Handbook", *Gulf Professional Publishing*, 465, (2018).
11. Korakianitis, T., Namasivayam, A. M., and Crookes, R. J., "Natural-gas fueled spark-ignition (SI) and compression-ignition (CI) engine performance and emissions", *Progress in Energy and Combustion Science*, 37 (1): 89–112 (2011).
12. Dresselhaus, M. S. and Thomas, I. L., "Alternative energy technologies", *Nature*, 414 (6861): 332–337 (2001).
13. Khare, V., Nema, S., and Baredar, P., "Solar–wind hybrid renewable energy system: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58: 23–33 (2016).

14. Herzog, H., "What future for carbon capture and sequestration?", *Environmental Science and Technology-Columbus*, 35 (7): 148A (2001).
15. Turkenburg, W. C. and Faaij, A., "Renewable energy technologies", *UNDP/UNDESA/WEC: Energy and the Challenge of Sustainability. World Energy*, 220, (2000).
16. Liobikienė, G., Dagiliūtė, R., and Juknys, R., "The determinants of renewable energy usage intentions using theory of planned behaviour approach", *Renewable Energy*, (2021).
17. İnternet: "Türkiye yenilenebilir enerjide hızlı adımlarla büyüyor", <https://www.trthaber.com/haber/ekonomi/turkiye-yenilenebilir-enerjide-hizli-adimlarla-buyuyor-568400.html> (2021).
18. İnternet: T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı "Güneş", <https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-gunes> (2021).
19. Yalkı İ., "Toplam enerji arzı içerisinde yenilenebilir enerjinin payı ve OECD ülkeleri üzerine bir uygulama", Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü*, İstanbul, (2014).
20. Özçağlar, A., Somuncu, M., Bayar, R., Yılmaz, M., Yüceşahin M., Yavan, M., Akpınar, N., and Karadeniz, N., "Çamlıhemşin ilçesinde doğal ve beşeri kaynak tespitine bağlı olarak geliştirilen arazi kullanım kararları", *Coğrafi Bilimler Dergisi*, 4 (1): 1–27 (2006).
21. Külekçi, Ö. C., "Yenilenebilir enerji kaynakları arasında jeotermal enerjinin yeri ve Türkiye açısından önemi", *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi*, 1 (2): 83–91 (2009).
22. Karagöl, E. T. and Kavaz, İ., "Dünyada ve Türkiye’de yenilenebilir enerji", *Analiz. Seta*, 197: 18–28 (2017).
23. Dinçer, M. Z. and Aslan, Ö., "Sürdürülebilir Kalkınma, yenilenebilir enerji kaynakları ve hidrojen enerjisi: Türkiye değerlendirmesi", *İstanbul: İTO Yayını*, (2008).
24. İnternet: Enerji Bilgi Yönetimi (EIA), "Annual Energy Outlook 2020" <https%3A%2F%2Fwww.eia.gov%2Foutlooks%2Faeo%2Fpdf%2FAEO2020%2520Full%2520Report.pdf&cldn=1425050&chunk=true> (2020).
25. Graw, K.-U., "Energy Reserves from the Oceans", *Renewable Energy: Sustainable Concepts for The Energy Change*, 100–106 (2012).
26. Jain, I. P., "Hydrogen the fuel for 21st century", *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (17): 7368–7378 (2009).

27. Yao, F., Bansal, R. C., Dong, Z. Y., Saket, R. K., and Shakya, J. S., "Wind energy resources: theory, design and applications", Handbook of Renewable Energy Technology, **World Scientific**, 3–20 (2011).
28. Association, E. W. E., "Wind Energy-the Facts: A Guide to the Technology, Economics and Future of Wind Power", **Routledge**, (2012).
29. Demirbaş, A., Pehlivan, E., and Altun, T., "Potential evolution of Turkish agricultural residues as bio-gas, bio-char and bio-oil sources", **International Journal of Hydrogen Energy**, 31 (5): 613–620 (2006).
30. McKendry, P., "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass", **Bioresource Technology**, 83 (1): 37–46 (2002).
31. Akalın, M. K., Tekin, K., and Karagöz, S., "Hydrothermal liquefaction of cornelian cherry stones for bio-oil production", **Bioresource Technology**, 110: 682–687 (2012).
32. Bauen, A., Berndes, G., Junginger, M., Londo, M., and Vuille, F., "Bioenergy-a Sustainable and Reliable Energy Source Main Report", **IEA Bioenergy**, (2009).
33. Dursun, N. and Gülşen, H., "Biyohidrojen üretim yöntemleri ve biyohidrojen üretiminde biyoreaktörlerin kullanımı", **Journal of The Institute of Science and Technology**, 9 (1): 66–75 (2019).
34. Major, J., Steiner, C., Downie, A., Lehmann, J., and Joseph, S., "Biochar effects on nutrient leaching", **Biochar for Environmental Management: Science and Technology**, 271: (2009).
35. Hoornweg, D. and Bhada-Tata, P., "What a waste: a global review of solid waste management", **World Bank**, 1-11, (2012).
36. Gündüzalp, A. A. and Güven, S., "Atık, çeşitleri, atık yönetimi, geri dönüşüm ve tüketici: Çankaya belediyesi ve semt tüketicileri örneği", **Hacettepe Üniversitesi Sosyolojik Araştırmalar E-Dergisi**, 9: 1–19 (2016).
37. Palabıyık, H. and Altunbaş, D., "Kentsel katı atıklar ve yönetimi, çevre sorunlarına çağdaş yaklaşımlar: Ekolojik, ekonomik, politikve yönetsel perspektifler, 103-124", **Beta, İstanbul**, (2004).
38. Gönüllü, M. T., "Endüstriyel kirlenme kontrolü", **Birsan Yayınevi**, (2004).
39. Hatipoğlu K., "Hatay ilinde yakacak olarak kullanılan pirinanın kalite özelliklerinin belirlenmesi", Yüksek lisans Tezi, **MUSTAFA KEMAL Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Hatay, (2017).
40. İnternet: "Biyokütle olarak pirinanın enerji üretiminde kullanılması" https://www.emo.org.tr/ekler/17c99c4861918e5_ek.pdf .

41. Karaca, C., Bozoğlu, B., and Polat, O., "Hatay ili pirina atık miktarının ve enerji potansiyelinin haritalanması", *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 29 (2): (2015).
42. Alkhamis, T. M. and Kablan, M. M., "A process for producing carbonaceous matter from tar sand, oil shale and olive cake", *Energy*, 24 (10): 873–881 (1999).
43. Zanzi, R., Sjöström, K., and Björnbom, E., "Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature", *Biomass and Bioenergy*, 23 (5): 357–366 (2002).
44. Yumak T., "Çeşitli biyokütlelerden hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile biyokömür eldesi ve karakterizasyonu", Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2016).
45. Elliott, D.C., "Hydrothermal Processing", Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power, *John Wiley & Sons*, 200–231 (2011).
46. Tekin, K. and Karagöz, S., "Non-catalytic and catalytic hydrothermal liquefaction of biomass", *Research on Chemical Intermediates*, 39 (2): 485–498 (2013).
47. Toor, S. S., Rosendahl, L., and Rudolf, A., "Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water technologies", *Energy*, 36 (5): 2328–2342 (2011).
48. Kruse, A. and Gawlik, A., "Biomass conversion in water at 330- 410 °C and 30-50 MPa. Identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (2): 267–279 (2003).
49. Mumme, J., Eckervogt, L., Pielert, J., Diakité, M., Rupp, F., and Kern, J., "Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage", *Bioresource Technology*, 102 (19): 9255–9260 (2011).
50. Peterson, A. A., Vogel, F., Lachance, R. P., Fröling, M., Antal Jr, M. J., and Tester, J. W., "Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies", *Energy & Environmental Science*, 1 (1): 32–65 (2008).
51. Bağ Ö., "Biyokütleden karbon malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Karabük, (2017).
52. Wikberg, H., Grönberg, V., Jermakka, J., Kemppainen, K., Kleen, M., Laine, C., Paasikallio, V., and Oasmaa, A., "Hydrothermal refining of biomass: An overview and future perspectives", *Tappi Journal*, 14 (3): 195–207 (2015).
53. Sangchoom, W. and Mokaya, R., "Valorization of lignin waste: carbons from hydrothermal carbonization of renewable lignin as superior sorbents for CO₂ and hydrogen storage", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3 (7): 1658–1667 (2015).

54. Evcil, T., Simsir, H., Ucar, S., Tekin, K., & Karagoz, S., "Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass and effects of combined Lewis and Brønsted acid catalysts". *Fuel*, 279, 118458., (2020).
55. Kruse, A., Krupka, A., Schwarzkopf, V., Gamard, C., and Henningsen, T., "Influence of proteins on the hydrothermal gasification and liquefaction of biomass. 1. Comparison of different feedstocks", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (9): 3013–3020 (2005).
56. Schmieder, H., Abeln, J., Boukis, N., Dinjus, E., Kruse, A., Kluth, M., Petrich, G., Sadri, E., and Schacht, M., "Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes", *The Journal of Supercritical Fluids*, 17 (2): 145–153 (2000).
57. Yoshida, Y., Dowaki, K., Matsumura, Y., Matsushashi, R., Li, D., Ishitani, H., and Komiyama, H., "Comprehensive comparison of efficiency and CO₂ emissions between biomass energy conversion technologies—position of supercritical water gasification in biomass technologies", *Biomass and Bioenergy*, 25 (3): 257–272 (2003).
58. Yang, J. and Yang, L., "A review on hydrothermal co-liquefaction of biomass", *Applied Energy*, 250: 926–945 (2019).
59. Beims, R. F., Hu, Y., Shui, H., and Xu, C. C., "Hydrothermal liquefaction of biomass to fuels and value-added chemicals: Products applications and challenges to develop large-scale operations", *Biomass and Bioenergy*, 135: 105510 (2020).
60. Tekin, K. and Karagöz, S., "t-BuOK catalyzed bio-oil production from woody biomass under sub-critical water conditions", *Environmental Chemistry Letters*, 11 (1): 25–31 (2013).
61. Saidina, N. A. A., Akhtar, J., and Karagöz, S., "Hydrothermal liquefaction of biomass", *Sustainable Bioenergy Production*, 383–401 (2014).
62. Pedersen, T. H., "Hydrothermal liquefaction of biomass and model compounds", (2016).
63. Eboibi, B. E., Lewis, D. M., Ashman, P. J., and Chinnasamy, S., "Effect of operating conditions on yield and quality of biocrude during hydrothermal liquefaction of halophytic microalga *Tetraselmis* sp.", *Bioresource Technology*, 170: 20–29 (2014).
64. Valdez, P. J., Dickinson, J. G., and Savage, P. E., "Characterization of product fractions from hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp. and the influence of solvents", *Energy & Fuels*, 25 (7): 3235–3243 (2011).
65. He, S., Zhao, M., Wang, J., Cheng, Z., Yan, B., and Chen, G., "Hydrothermal liquefaction of low-lipid algae *Nannochloropsis* sp. and *Sargassum* sp.: Effect of feedstock composition and temperature", *Science of The Total Environment*, 712: 135677 (2020).

66. Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., and Sakata, Y., "Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment", *Fuel*, 84 (7–8): 875–884 (2005).
67. Arturi, K. R., Strandgaard, M., Nielsen, R. P., Søgaaard, E. G., and Maschietti, M., "Hydrothermal liquefaction of lignin in near-critical water in a new batch reactor: Influence of phenol and temperature", *The Journal of Supercritical Fluids*, 123: 28–39 (2017).
68. Akhtar, J. and Amin, N. A. S., "A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (3): 1615–1624 (2011).
69. Tekin, K., Akalın, M. K., and Karagöz, S., "The effects of water tolerant Lewis acids on the hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass", *Journal of The Energy Institute*, 89 (4): 627–635 (2016).
70. Alper, K., Tekin, K., and Karagöz, S., "Hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass using potassium fluoride-doped alumina", *Energy & Fuels*, 33 (4): 3248–3256 (2019).
71. Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., and Sakata, Y., "Hydrothermal upgrading of biomass: Effect of K_2CO_3 concentration and biomass/water ratio on products distribution", *Bioresource Technology*, 97 (1): 90–98 (2006).
72. Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., Oshiki, T., and Kishimoto, T., "Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: analysis of liquid products", *Chemical Engineering Journal*, 108 (1–2): 127–137 (2005).
73. Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C., and Lu, Q., "Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas", *Fuel Processing Technology*, 85 (8–10): 1201–1211 (2004).
74. Evcil, T., Tekin, K., Ucar, S., and Karagöz, S., "Hydrothermal liquefaction of olive oil residues", *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 22: 100476 (2021).
75. Kapusta, K., "Effect of ultrasound pretreatment of municipal sewage sludge on characteristics of bio-oil from hydrothermal liquefaction process", *Waste Management*, 78: 183–190 (2018).
76. Jindal, M. K. and Jha, M. K., "Effect of process parameters on hydrothermal liquefaction of waste furniture sawdust for bio-oil production", *RSC Advances*, 6 (48): 41772–41780 (2016).
77. Conti, F., Toor, S. S., Pedersen, T. H., Seehar, T. H., Nielsen, A. H., and Rosendahl, L. A., "Valorization of animal and human wastes through hydrothermal liquefaction for biocrude production and simultaneous recovery of nutrients", *Energy Conversion and Management*, 216: 112925 (2020).

78. Yu, J., Biller, P., Mamahkel, A., Klemmer, M., Becker, J., Glasius, M., and Iversen, B. B., "Catalytic hydrotreatment of bio-crude produced from the hydrothermal liquefaction of aspen wood: a catalyst screening and parameter optimization study", *Sustainable Energy & Fuels*, 1 (4): 832–841 (2017).
79. Ishikawa, Y. and Saka, S., "Chemical conversion of cellulose as treated in supercritical methanol", *Cellulose*, 8 (3): 189–195 (2001).
80. Minami, E., Kawamoto, H., and Saka, S., "Reaction behavior of lignin in supercritical methanol as studied with lignin model compounds", *Journal of Wood Science*, 49 (2): 158–165 (2003).
81. Minami, E. and Saka, S., "Comparison of the decomposition behaviors of hardwood and softwood in supercritical methanol", *Journal of Wood Science*, 49 (1): 0073–0078 (2003).
82. Yang, L., Nazari, L., Yuan, Z., Corscadden, K., and Xu, C. C., "Hydrothermal liquefaction of spent coffee grounds in water medium for bio-oil production", *Biomass and Bioenergy*, 86: 191–198 (2016).
83. Brown, T. M., Duan, P., and Savage, P. E., "Hydrothermal liquefaction and gasification of *Nannochloropsis* sp.", *Energy & Fuels*, 24 (6): 3639–3646 (2010).
84. Posmanik, R., Cantero, D. A., Malkani, A., Sills, D. L., and Tester, J. W., "Biomass conversion to bio-oil using sub-critical water: Study of model compounds for food processing waste", *The Journal of Supercritical Fluids*, 119: 26–35 (2017).
85. Posmanik, R., Martinez, C. M., Cantero-Tubilla, B., Cantero, D. A., Sills, D. L., Cocero, M. J., and Tester, J. W., "Acid and alkali catalyzed hydrothermal liquefaction of dairy manure digestate and food waste", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 (2): 2724–2732 (2018).
86. Parshetti, G. K., Hoekman, S. K., and Balasubramanian, R., "Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches", *Bioresource Technology*, 135: 683–689 (2013).
87. Matson, T. D., Barta, K., Iretskii, A. V., and Ford, P. C., "One-pot catalytic conversion of cellulose and of woody biomass solids to liquid fuels", *Journal of The American Chemical Society*, 133 (35): 14090–14097 (2011).
88. Galebach, P. H., McClelland, D. J., Eagan, N. M., Wittrig, A. M., Buchanan, J. S., Dumesic, J. A., and Huber, G. W., "Production of alcohols from cellulose by supercritical methanol depolymerization and hydrodeoxygenation", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 (3): 4330–4344 (2018).

89. Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., and Uddin, M. A., "Low-temperature hydrothermal treatment of biomass: effect of reaction parameters on products and boiling point distributions", *Energy & Fuels*, 18 (1): 234–241 (2004).
90. Nan, W., Shende, A. R., Shannon, J., and Shende, R. V., "Insight into catalytic hydrothermal liquefaction of cardboard for biofuels production", *Energy & Fuels*, 30 (6): 4933–4944 (2016).



TEZDEN ÇIKAN YAYIN

1. Evcil, T., Tekin, K., Uçar, S., & Karagöz, S. “Hydrothermal liquefaction of olive oil residues”, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 22, 100476 (2021).



ÖZ GEÇMİŞ

Tolgahan EVCİL ilk ve orta öğrenimini Bursa ili Gemlik ilçesinde tamamladı. Gemlik Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2014 yılında başladığı Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nü 2019 yılında bölüm dördüncüsü olarak bitirdi. 2019 yılında Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.