

**PİRİNANIN MONTMORİLLONİT DESTEKLİ METAL KATALİZÖRLER
VARLIĞINDA HİDROTERMAL SIVILAŞTIRILMASI**

Burak ÖZCAN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi E. Zafer HOŞGÜN

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ekim 2022

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 21GAP069 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Burak ÖZCAN'IN PİRİNANIN MONTMORİLLONİT DESTEKLİ METAL KATALİZÖRLER VARLIĞINDA HİDROTERMAL SIVILAŞTIRILMASI başlıklı çalışması 05/10/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvan Adı Soyadı

İmza

Üye

: Dr. Öğr. Üyesi Emir Zafer HOŞGÜN

Üye

: Prof. Dr. Berrin BOZAN

Üye

: Prof. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

05/10/2022

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Yüksek Lisans đrencisi Burak ÖZCAN, PİRİNANIN MONTMORİLLONİT DESTEKLİ METAL KATALİZÖRLER VARLIğINDA HİDROTERMAL SIVILAşTIRILMASI başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Daniřmanı
Dr. Öğr. Üyesi E. Zafer HOşGüN

ÖZET

PİRİNANIN MONTMORİLLONİT DESTEKLİ METAL KATALİZÖRLER VARLIĞINDA HİDROTERMAL SIVILAŞTIRILMASI

Burak ÖZCAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ekim 2022

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi E. Zafer HOŞGÜN

Dünyada enerji ihtiyacının çoğunluğunu karşılayan fosil yakıt kaynaklarının sınırlı olması ve bu enerji kaynaklarının oluşturduğu çevresel kirlilik nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi artmıştır. Alternatif enerji kaynağı olarak biyokütlenin enerjiye dönüşüm teknolojisi üzerinde geliştirme çalışmaların arttığı bilinmektedir.

Bu çalışmada, zeytin pirinasından hidrotermal sıvılaştırma yöntemi ile biyoyağ üretim verimi üzerine farklı katalizörlerin ve reaksiyon koşullarının etkisi incelenmiştir. Çalışmalarda katalizör olarak montmorillonit, kaolin ve bentonit kil çeşitlerinin etkisi incelenmiştir. Montmorillonit ile en yüksek biyoyağ verimi elde edilmiş, sonrasında montmorillonit üzerine sütunlama yöntemi 5 farklı metal (Krom, kobalt, çinko, mangan, nikel) yüklenmiş ve XRD, XRF, BET, SEM yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Nikel yüklü montmorillonit katalizörü ile sıvılaştırma koşullarının (sıcaklık, reaksiyon süresi, katalizör miktarı, katı-sıvı miktarı) etkisi incelenmiştir. Deneyler sonucu elde edilen biyoyağların içerikleri GC-MS ile ısıl değerleri ise elementel analiz ile belirlenmiştir. En yüksek biyoyağ verimi (%42,01) 275°C sıcaklık, 1g Ni/Mmt katalizör miktarı, 30dk reaksiyon süresi, 1/10 katı/sıvı oranı ile elde edilmiştir..

Anahtar Sözcükler: Zeytin pirinası, hidrotermal sıvılaştırma, metal katalizör, biyoyağ.

ABSTRACT

HYDROTHERMAL LIQUEFACTION OF OLIVE OIL SOLID MILL WASTE WITH MONTMORILLONITE SUPPORTED METAL CATALYSTS

Burak ÖZCAN

Department of Chemical Engineering

Programme in Unit operations and Thermodynamics

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, October 2022

Supervisor: Asst. Prof. Dr. E. Zafer HOŞGÜN

Due to the limited resources of fossil fuels, which supply most of the world's energy needs, and the pollution caused by these energy sources, the importance of renewable energy sources has increased. It is well known that development studies on the energy conversion technology of biomass as an alternative energy source are increasing.

In this study, the effects of different catalysts and reaction conditions on the efficiency of bio-oil production from olive pomace by hydrothermal liquefaction method were investigated. First, the effects of montmorillonite clay, kaolin clay and bentonite clay as catalysts were investigated. The highest yield of bio-oil was obtained with montmorillonite. Then 5 different metals (chromium, cobalt, zinc, manganese, nickel) were loaded on montmorillonite by pillaring method and characterized by XRD, XRF, BET, SEM methods. The effects of liquefaction conditions (temperature, reaction time, catalyst amount, solid-liquid amount) with the nickel-loaded montmorillonite catalyst were studied. The contents of the bio-oils obtained from the experiments were determined by GC-MS and the heating values were determined by elemental analysis. The highest bio-oil yield (42.01%) was obtained at a temperature of 275°C, a catalyst amount of 1g Ni/Mmt, a reaction time of 30 minutes and a solid-liquid ratio of 1/10.

Keywords: Olive pomace, hydrothermal liquefaction, metal catalyst, biooil.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca değerli bilgi ve tecrübeleriyle rehberlik eden, her türlü destek ve yardımlarını esirgemeyen, tez çalışması süresince her konuda rehberlik eden sayın danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Emir Zafer HOŞGÜN'e,

Bilgileriyle yol gösteren ve aydınlatan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Berrin BOZAN'a,

Katalizör karakterizasyon yorumları ve katalizör BET analizleri için sayın hocam Doç. Dr. H. Levent HOŞGÜN'e,

Elementel analizler için çevre mühendisliği bölümü katı atık laboratuvarı hocalarına,

Yaşamım boyunca bana her konuda destek olan ve her zaman yanımda olan çok değerli aileme,

Teşekkürlerimi sunarım.

Burak ÖZCAN

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Burak ÖZCAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
DANIŞMAN ONAYI	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vi
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLolar DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK TARAMASI.....	3
2.1. Enerji.....	3
2.2. Biyokütle	4
2.2.1. Selüloz.....	7
2.2.2. Hemiselüloz	7
2.2.3. Lignin.....	8
2.3. Biyokütleden Enerji Eldesi.....	9
2.3.1 Biyokütlenin Termokimyasal Dönüşümü	9
2.4. Hidrotermal Sıvılaştırma	10
2.4.1. Hidrotermal sıvılaştırma süreç mekanizması.....	11
2.4.1.1. Biyokütlenin depolimerizasyonu	12
2.4.1.2. Biyokütle dehidrasyon, dekarboksilasyon ve deaminasyonu.....	12
2.4.1.3. Rekombinasyon ve repolimerizasyon	13
2.5. Kritik-altı ve Süperkritik Koşullarda Suyun Özellikleri	13

2.6. Biyokütlenin Hidrotermal Sıvılaştırılmasında Ürünü Etkileyen Faktörler	14
2.6.1 Biyokütle türü ve parçacık büyüklüğünün etkisi	14
2.6.2 Reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	15
2.6.3. Isıtma hızının etkisi	16
2.6.4. Reaksiyon süresinin etkisi.....	17
2.6.5. Reaksiyon basıncının etkisi.....	17
2.6.6. Biyokütle-su oranının etkisi.....	18
2.6.7. Katalizörlerin etkisi.....	18
2.7. Zeytin Pirinası	19
2.8. Daha Önce Yapılan Çalışmalar	20
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
3.1. Materyaller	23
3.2. Yöntem	23
3.2.1. Hammadde hazırlanması.....	23
3.2.2. Analitik yöntemler.....	23
3.2.2.1. Nem miktarının belirlenmesi.....	23
3.2.2.2. Kül miktarının belirlenmesi	23
3.2.2.3. Ekstraktif madde miktarının belirlenmesi	24
3.2.2.4 Lignin, selüloz ve hemiselüloz mikratlarının belirlenmesi	24
3.2.2.5. Termogravimetrik analiz	25
3.2.3. Katalizör sentezi	25
3.2.3.1. Katalizör karakterizasyonu.....	26
3.2.4. Katalitik hidrotermal sıvılaştırma	27
3.2.4.1. Hidrotermal işlem sonucu elde edilen ürünlere yapılan analizler.....	28
4. DENEYSEL BULGULAR	30
4.1. Hammaddeye Uygulanan Analizlerin Sonuçları.....	30
4.2. Katalizöre Uygulanan Analizlerin Sonuçları	31
4.3. Farklı Kil ve Parametrelerin Biyoyağ Verimi Üzerine Etkileri.....	36
5. SONUÇ, DEĞERLENDİRME VE ÖNERİ.....	53

KAYNAKÇA.....	56
----------------------	-----------

ÖZGEÇMİŞ



TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Çeşitli koşullardaki suyun özellikleri	13
Tablo 4.1. Sentezlenen katalizörlerin BET sonuçları.....	31
Tablo 4.2. Sentezlenen katalizörlerin XRF sonuçları.....	33
Tablo 4.3. Kil katalizörlerinin elementel içeriği	38
Tablo 4.4. Montmorillonit, kaolin ve bentonit varlığındaki deneylerin ağır biyoyağ GC sonuçları	39
Tablo 4.5. Saf su, MMT, Mn/MMT, Co/MMT, Cr/MMT, Zn/MMT, Ni/MMT elementel içeriği.....	41
Tablo 4.6. Katalizörlerin ağır biyoyağ GC sonuçları.....	44
Tablo 4.7. 275°C, 300°C, 325°C sıcaklıklarında yapılan deneylerin elementel içeriği	45
Tablo 4.8. 275°C, 300°C, 325°C sıcaklıklardaki hafif biyoyağ GC sonuçları	46
Tablo 4.9. Katalizör miktarı elementel içerik	47
Tablo 4.10. 0,5g, 1g, 2g katalizör kullanımında ağır biyoyağ GC sonuçları	48
Tablo 4.11. Reaksiyon süresi elementel analiz sonuçları	49
Tablo 4.12. 15dk, 30dk, 45 dk reaksiyon sürelerinde ağır biyoyağ GC sonuçları.....	50
Tablo 4.13. 1/10, 1,5/10, 2/10 katı-sıvı oranlarında yapılan deneylerin elementel analiz sonuçları	51
Tablo 4.14. 1/10, 1,5/10, 2/10 katı-sıvı oranlarında hafif biyoyağ GC sonuçları	52
Tablo 5.1. Literatürdeki hidrotermal sıvılaştırma deneyi örnekleri	54

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Dünyada yıllara göre enerji harcanımı ve enerji dağılımı.	4
Şekil 2.2. Lignoselülozik biyokütlenin yapısı	5
Şekil 2.3. Selülozun kimyasal formülü.....	7
Şekil 2.4. Hemiselülozun kimyasal formülü.	8
Şekil 2.5. Yapısal benzerlikler (A) Lignin monomer (B) 2,4-dichlorobiphenyl (C)2-4 dichlorophenoxyacetate.....	9
Şekil 2.6. Ligninin kimyasal formülü.....	9
Şekil 3.1. (a) Mangan, Krom, Kobalt, Çinko ve Nikel metalleri (b) Saf su/Montmorillonit (c) Metal/NaOH çözeltileri (d) Kil/(Metal/NaOH) çözeltileri (e) Metal katalizörler.....	26
Şekil 3.2. Reaktörün temsili görüntüsü	28
Şekil 4.1. Biyokütlenin TGA grafiği	30
Şekil 4.2. Katalizörlerin adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri	32
Şekil 4.3. Katalizörlerin BET grafiği.....	32
Şekil 4.4. Mmt, Mn/Mmt, Cr/Mmt, Co/Mmt, Zn/Mmt, Ni/Mmt SEM görüntüleri	34
Şekil 4.5. Katalizörlerin XRD grafiği.....	35
Şekil 4.6. Katalizörlerin FTIR grafiği	36
Şekil 4.7. Saf su, montmorillonit, kaolin ve bentonitin 300 °C'deki biyoyağ verimleri	37
Şekil 4.8. Montmorillonit, kaolin ve bentonit varlığındaki deneylerin hafif biyoyağ GC sonuçları	39
Şekil 4.9. Saf su, Mmt, Mn/MMmt, Co/Mmt, Cr/Mmt, Zn/Mmt, Ni/Mmt 300°C'de biyoyağ verimleri	40
Şekil 4.10. Katalizörlerin hafif biyoyağ GC sonuçları	43
Şekil 4.11. 275°C, 300°C, 325°C sıcaklıklardaki verim	45
Şekil 4.12. 275°C, 300°C, 325°C sıcaklıklardaki hafif biyoyağ GC sonuçları	46
Şekil 4.13. 0,5g, 1g, 2g katalizör kullanımında verim grafiği.....	47
Şekil 4.14. 0,5g, 1g, 2g katalizör kullanımında hafif biyoyağ GC sonuçları	48
Şekil 4.15. 15dk, 30dk, 45 dk reaksiyon sürelerinde verim	49
Şekil 4.16. 15dk, 30dk, 45 dk reaksiyon sürelerinde hafif biyoyağ GC sonuçları	50
Şekil 4.17. 20g/200g, 30g/200g, 40g/200g katı-sıvı oranlarında verim	51

Şekil 4.18. 1/10, 1,5/10, 2/10 katı-sıvı oranlarında hafif biyoyağ GC sonuçları..... 52



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ECR	: Energy Consumption Ratio (Enerji Tüketim Oranı)
EJ	: Exajoule
ER	: Energy Recovery (Enerji Geri Kazanımı)
F_m^{-1}	: Dielektrik sabiti
GJ	: Gigajoule
HMF	: Hidroksi metil furfural
HTL	: Hidrotermal sıvılaştırma
K_w	: İyonik ürün sabiti
ÜİD	: Üst ısıtıcı değeri
YBSK	: Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi

1. GİRİŞ

Enerji, üzerinde yaşadığımız Dünyanın vazgeçilmez unsurlarından birini oluşturmakta ve iyi bir yaşam için gerekli olan tüm gereksinimler enerji sayesinde sunulabilmektedir. Dünyanın geçmişten bugüne kadar gelinen teknolojiyle birlikte mevcut dünya nüfusuna bağlı olarak hali hazırda büyük bir enerji ihtiyacı duyulmaktadır. Bunun yanı sıra teknoloji durmaksızın ilerlerken, Dünya nüfusu da sürekli artmaktadır [1]. Fosil yakıtların kullanılmaya devam edilmesi, son yıllarda yaşanan enerji krizini, çevre kirliliğini ve küresel ısınmayı arttırmıştır. Bu sorunlar; yenilenebilir, sıfır karbon ve yüksek üretkenlik özellikleri sayesinde biyokütlenin alternatif enerji kaynaklarından birisi haline gelmiştir [2].

Enerji kaynakları oluşma durumlarına bağlı olarak yenilenebilir ve yenilenemez enerji şeklinde iki genel başlıkta incelenebilir. Yenilenemez enerji kaynakları veya Fosil enerji kaynakları, kullanıldığı zaman çevre kirleticisi, yeniden oluşması milyonlarca yıl süren kaynaklar olarak açıklanabilir. Kömür, petrol ve doğalgaz bu enerji kaynaklarına başlıca örneklerdir. Tarih boyunca bilim ve teknolojinin gelişimiyle birbirlerinin yerlerine kullanılmışlardır.

Yenilenebilir enerji kaynakları ise dünyadaki doğal döngü esnasında veya bu döngü sonucunda fosil yakıtlara göre çok daha kısa sürelerde elde edilebilen ve bu döngülerin sürekli tekrarlanmasıyla oluşan enerji kaynaklarıdır. Biyokütle veya biyoenerji, rüzgar, hidroelektrik, hidrojen, dalga, güneş ve jeotermal enerji yenilenebilir enerji kaynaklarına başlıca örneklerdir [3,4].

Biyokütleden elde edilen enerji, yaygın olarak, Dünyadaki birçok kullanılabilir enerji biçimi arasında en potansiyel ve uygulanabilir enerjilerden biri olarak gösterilmektedir. Yalnızca ısı ve güç üreten jeotermal, güneş ve rüzgar gibi diğer yenilenebilir enerji kaynaklarından farklı olarak, biyokütle katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülebilir.

Bununla birlikte, belirli bir biyokütle türü ve hedef yakıtlar için uygun dönüştürme yöntemlerinin seçimi, ana biyokütle bileşenlerini (lignin, selüloz ve hemiselüloz) birbirine bağlayan karmaşık yapı nedeniyle oldukça zordur. Bu kimyasal yapı malzemelere güç verir ve onları kimyasal ve mikrobiyal etkileşimlere karşı korur, direnç sağlayarak hidrolize olmasını zorlaştırır. Lignoselülozik biyokütleden katma değerli ürünlerin üretilmesi için bu bileşenlerin etkili bir şekilde ayrıştırılması gereklidir [1].

Bu konuda özellikle hidrotermal sıvılaştırma yöntemi ön plana çıkan işlemlerden bir tanesidir. Bu işlemde çözücü olarak kullanılan su ile beraber biyokütle yüksek sıcaklık ve basınçlarda sıvılaştırılıp katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülür.

Hidrotermal sıvılaştırma (HTL), biyokütlenin kritik altı/süper kritik suda biyoyağ adı verilen sıvı bir ürüne dönüştürülmesini içeren bir teknolojidir. Biyoyağın fizikokimyasal özellikleri, yüksek enerji yoğunluğu, yenilenebilirliği ve sürdürülebilirliği, mevcut küresel çevresel zorlukları ve enerji krizine karşı etkili olabilir [5].

Bu çalışmanın genel olarak amacı hammadde olarak zeytinyağı üretim prosesinin yan ürünü olan zeytin pirinasından yanma değeri daha yüksek sıvı ürünlere hidrotermal sıvılaştırma yöntemiyle dönüştürülmesidir. Bu amaçla sıvılaştırma işleminin verimini ve elde edilen ürün kalitesini arttırmak amacıyla katalizör olarak farklı kil türleri denenmiş en yüksek verim alınan kil üzerine geçiş metalleri yüklenip sentezlenmiştir. En yüksek biyoyağ verimli katalizör seçildikten sonra sıvılaştırma proses koşullarının (katı/sıvı oranı, sıcaklık, reaksiyon süresi ve katalizör miktarı) biyoyağ verimine etkileri incelenmiştir.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Enerji

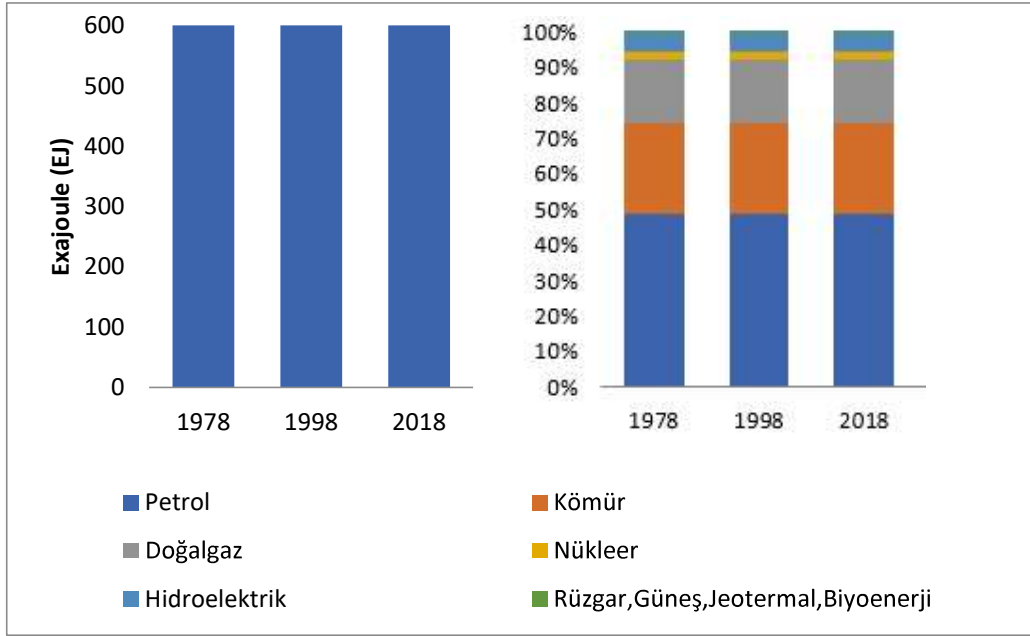
Günümüzde ihtiyaç olunan enerjinin büyük çoğunluğu birincil enerji kaynaklarından olan kömür, doğal gaz ve petrol gibi birincil enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Dünyada son 40 yılda yaşanan enerji tüketimi Şekil 2.1'de kısaca özetlenmiştir [6].

Öncelikle küresel nüfus, 1978'deki 4,30 milyar seviyesindeyken % 77 artışla 2018'de 7,63 milyar seviyesine ulaşmıştır. 1978, 1998, 2018 yıllarında sırasıyla yaklaşık olarak 270, 380, 580 exajoule (EJ) enerji tüketilmiştir. Küresel birincil enerji tüketimi, 1978'de 270,5 EJ iken 2018'de 580 EJ'e çıkarak iki kattan fazla arttığı görülmektedir. Son 40 yıl içinde toplam küresel birincil enerji tüketimindeki artış, büyük ölçüde fosil yakıtlarla karşılanmıştır. Fosil yakıt bazlı kömür, petrol ve doğalgaz tüketim toplamı 1978'de %92 seviyelerinde iken bu durum 2018'de %84,7 seviyelerine gerilemiştir [6].

Küresel olarak enerji ile ilgili CO₂ emisyonları 1978'de 18 milyar tondan 2018'de 33,7 milyar tona, % 87 oranında artış göstermiştir. Fakat küresel olarak enerji arzındaki karbon yoğunluğu 1978'de 66,3 kg CO₂/GJ iken 2018'de bu durum 58 kg CO₂/GJ seviyelerine gerilemiştir. Bu %13'lük azalışın başlıca nedeni nükleer ve yenilenebilir enerji kullanımındaki artışın bir sonucudur [6].

Son 40 yılda gerçekleştirilen tüketimde fosil bazlı yakıtların her geçen yıl kullanımı azalma eğilimindedir. Geçmiş 40 yılda ihtiyacın büyük bir çoğunluğunu karşılayan bu fosil enerji kaynaklarının sınırlı olması önümüzdeki yıllarda çoğunlukla orta veya uzun vadede enerji ihtiyacımızı karşılayabilecek alternatif enerji kaynakları arayışını hızlandırmıştır [6].

Ayrıca kullanılan fosil yakıtların (kömür, petrol ve doğal gaz) kullanımıyla açığa çıkan zararlı gazlar, çevresel sorunlara neden olduğu için fosil enerji kaynaklarına alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının önemi giderek artmaktadır. Yenilenebilir enerji, başka bir deyişle sürdürülebilir enerji, kullandıkça tüketilebilen bir kaynağa bağlı olmaksızın, sürekli kullanılabilen bir enerji türüdür. Yenilenebilir enerji kaynağı ise bu enerji türünün elde edildiği kaynaklara verilen addır. Yenilenebilir enerji kaynakları güneş, rüzgar, biyokütle, jeotermal, hidrolik, hidrojen sıralanabilir [6].



Şekil 2.1. Dünyada yıllara göre enerji harcanımı ve enerji dağılımı [6].

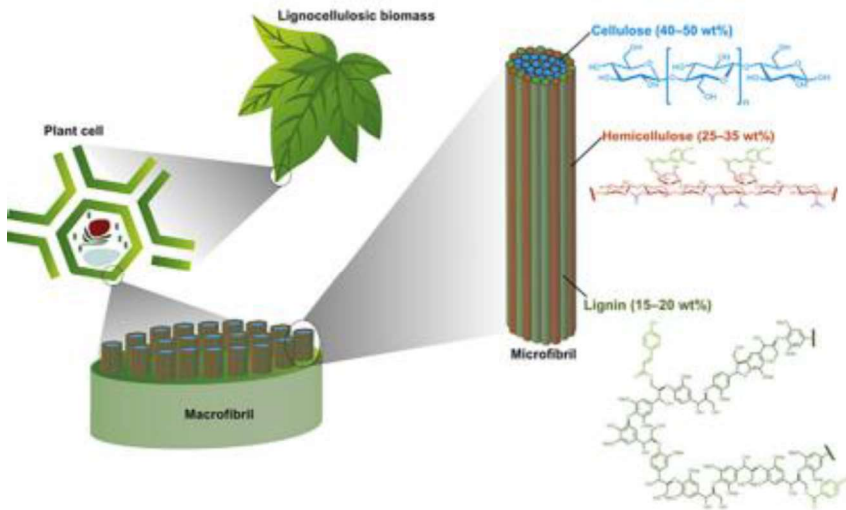
2.2. Biyokütle

Biyokütle, genel olarak bakıldığında biyolojik temelli tüm maddeler için kullanılan geniş kapsamlı bir terim olarak ifade edilebilir. Lignoselülozik biyokütle, güneş enerjisini fotosentez ile kimyasal enerji olarak depolayan yenilenebilir temelli, doğal bir biyolojik kütlelerdir[4]. Biyokütle kelimesi, yenilenebilir enerji için bir hammadde kaynağı oluşturan bir dizi canlı organik maddeyi tanımlamak için de kullanılmaktadır. Bu nedenle, hayvanlardan veya özellikle bitkilerden oluşan orman, tarım ve gıda atıkları gibi çeşitli kaynaklardan kaynaklanan çeşitli biyokütle türleri mevcuttur. [1].

Eski zamanlardan beri çeşitli yöntemlerle enerji kaynağı olarak kullanılan biyokütle, Dünya üzerinde yaşayan ya da yakın zamanda yaşamış olan tüm canlıları ve atıklarını kapsayan organik kökenli maddelerdir. Günümüzde biyokütlenin kaynaklarının enerji kaynağı olarak kullanılmasının veya başka değerli ürünlere dönüştürülmesi hususunda önemli çalışmalar mevcuttur [1]. Lignoselülozik biyokütleyi enerji olarak kullandıktan sonra ortaya çıkan karbondioksit, bitkinin daha önce fotosentez yoluyla kullanmış olduğu karbondioksit olduğundan dolayı atmosfere ek bir karbondioksit salınımı olmaz. Bu sebeple çevre dostu bir enerji kaynağı olan biyokütle, aynı zamanda açığa çıkan bu karbondioksitin tekrar biyokütleyi oluşturmak için fotosentez işleminde kullanılır ve işlemi döngüsel hale getirir. Bu sayede biyokütlenin yenilenebilir enerji

kaynağı olarak kullanılmasını sağlar [4]. Bunun tam tersi olarak fosil yakıtların oluşması yüksek basınç, farklı reaksiyonlar-dönüşüm işlemleri ve en önemli olarak milyonlarca yıl sürerken; biyokütle kaynakları çeşitlerine göre birkaç yıl veya daha kısa zamanlarda tekrar tekrar oluşabilirler. Tarımsal bitki atıkları, hayvansal atıklar, gıda endüstrisi atıkları, kentsel atıklar gibi genel olarak atık olarak doğaya bırakılan biyokütle enerji üretmek için kullanılırsa bu devamlılık sağlanır [4].

Biyokütle farklı özelliklere, yapılar ve kompozisyonlara sahip birçok organik bileşik için kullanılan genel bir isimdir. Lignoselülozik biyokütle, ağırlıklı olarak oksijenli karbonhidrat ve fenolik monomer makromoleküllerinden oluşmuş bir malzemedir. Lignoselülozik biyokütlenin kökeni çok hücreli organizmalardan oluştuğu için, hem hücresel düzeyde hem de moleküler seviyede kimyasal açıdan karmaşık bir materyaldir [7]. Şekil 2.2 temel olarak lignoselülozik biyokütlenin hücresel ve moleküler yapılarını göstermektedir .



Şekil 2.2. Lignoselülozik biyokütlenin yapısı [8]

Biyokütlenin elementel bileşimine bakılacak olursa, biyokütlenin en önemli bileşeni olan karbon fotosentez sırasında bitkinin bir parçası haline gelen atmosferik CO_2 'den gelmektedir. Karbon, toplam ısı değere en büyük katkıyı vermektedir. Genellikle, biyokütlenin karbon içeriği lignin, hemiselüloz ve selüloz bileşimi ile tahmin edilir. Lignin içeriği daha düşük olan otsu biyokütle, odun biyokütlesine kıyasla daha düşük karbon içeriğine sahiptir [7].

Karbonhidrat ve fenolik polimerlerin kimyasal yapısında olması beklenen, biyokütlenin bir başka önemli bileşeni hidrojenidir. Yanma sırasında hidrojen H_2O 'ya

dönüşür ve toplam ısı değere önemli ölçüde katkıda bulunur. Hidrojenin kuru bazda ağırlık içeriği, otsu biyokütlelerde (% 5,5-6) odunsu biyokütlelerde (% 6-8) oranında bulunmaktadır [9].

Azot bitkiler için hayati besin formunu oluşturmaktadır. Örneğin, azot toprağa bitkilerin büyümesini ve verimini arttıran bir gübre olarak uygulanır. Günümüz tarım döneminde azotun sürekli uygulanmasıyla, otsu biyokütle türlerinin azot içeriği odunsu biyokütleye kıyasla daha fazla miktarda azot (ağırlıkça% 0,4-1,0 kuru) içeriğine sahiptir. Ayrıca azot varlığı, sindirim veya fermentasyon gibi biyokimyasal işlemlerde bozulmaya önemli ölçüde katkıda bulunur. Diğer yandan, yanma işlemi sırasında azot oksitlenmez ve bu nedenle toplam ısı değere katkısı yoktur [9].

Bir diğer element kükürt ise çoğu otsu mahsulün yüksek büyüme oranı, bitki biyokütlesindeki kükürt konsantrasyonunun tipik olarak odunsu biyokütleden daha yüksek olduğu anlamına gelir [9]. Ahşapta kükürt içeriği olmayabilir, istisnai durumlarda kuru bazda % 0,1'e kadar ulaşır [7].

Oksijen, fotosentez yapan biyokütlenin kimyasal bileşiminde hayati bir unsurdur. Oksijen içeriğinin bileşimi, herhangi bir işleme tekniği ile elde edilen biyo ham ürününün ısı değeri kontrol eder ve bazen aşırı oksijenin içeriği nedeniyle kullanımlarını sınırlandırmaktadır. Oksijenin doğrudan ölçülmediğine dikkat edilmesi gerekmektedir. Genel olarak ağırlık konsantrasyonu, diğer tüm elementlerin (C, H, N, S) ve kül içeriğinin, toplam konsantrasyonundan çıkarılarak tahmin edilir [9].

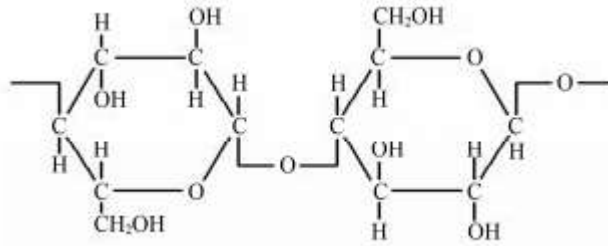
Selüloz ve hemiselülozlar lignoselülozik biyokütlede en bol bulunan karbonhidratlardır. Farklı karbonhidratlar farklı hidroliz hızlarına sahiptirler. Hemiselülozlar, selülozun kristal yapısından dolayı selülozdan çok daha hızlı hidrolize edilir. Çeşitli hidrolize ürünler, biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılmasından sonra elde edilen sulu üründe bulunurlar [1]. Lignoselülozik biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılması sırasındaki karmaşık reaksiyon mekanizmasını anlamak için, selüloz, glikoz, fruktoz, ksiloz ve benzeri model bileşiklerle ayrı ayrı çalışmalar yapmak gereklidir. Hidrotermal koşullar altında, karbonhidratlar, glikoz ve diğer sakkaritleri oluşturmak için hızlı hidrolize tabi tutulur; bunlar daha sonra formik asit, laktik asit, hidroksimetil furfural (HMF) ve levulinik asit gibi çeşitli oksijenli hidrokarbonlar oluşturmak üzere indirgenirler [10]. Sonuç olarak selüloz, hemiselüloz ve lignin kimyasal olarak çok farklı olduğu için, bu değişkenlik biyokütlenin kimyasal reaksiyonlara karşı çeşitli davranışlarına yol açmaktadır.

2.2.1. Selüloz

Selülozun kimyasal formülü, uzun zincirli bir polisakkarit, yüksek molekül ağırlıklı ve yüksek derecede polimerizasyon değerine sahip olan ($C_6H_{10}O_5$) n sayısı ile gösterilir. Selüloz, β -1-4 -glikozik bağlarla bağlanan glikoz birimlerinden oluşur.

Selüloz, lignoselülozların en büyük tek bileşenidir ve içeriği, ağırlıkça % 35-50 aralığında değişir. Glikoz monomerleri, glikoz monomerlerini oluşturan hidrojen bağları arasında güçlü molekül içi ve moleküller arası etkileşimlerin oluşumuna sahip olarak sıkı bir şekilde bağlanmıştır [10].

Moleküller arası hidrojen bağlanması ve hidrofobik düz üst ve alt yüzeyler, tabakalar arasında van der Waals etkileşimlerini mümkün kılar ve selüloz ipliklerinin sıkı ve düzenli bir şekilde paketlenmesine olanak tanır. Selülozun suda ve birçok çözücünde çözünmemesinin temel sebebi bu şekilde açıklanabilir [11].



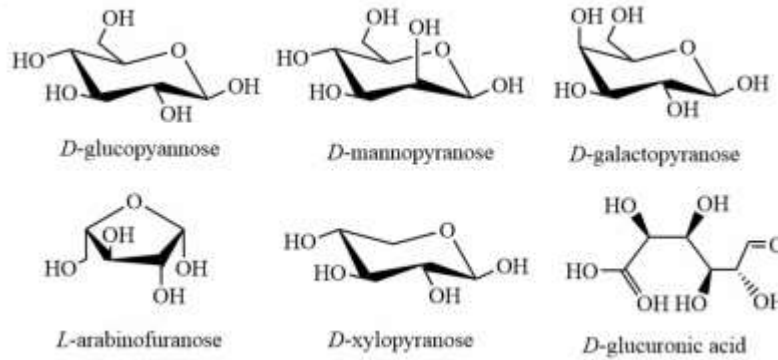
Şekil 2.3. Selülozun kimyasal formülü [11].

Selüloz, nişastanın aksine, güçlü molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarının oluşmasını sağlayan düz zincirlerden oluşmaktadır. Bu nedenle selülozu, suda çözünmez kılan ve enzimlere karşı dirençli kılan yüksek derecede kristallığe sahiptir. Selüloz, ortam sıcaklığında polar olmayan bir bileşiktir, ancak sıcaklıktaki artışla çözünür olma eğilimindedir. Bununla birlikte, kritik altı koşullarda selüloz hızla çözülür ve bileşenlerine hidroliz olur [11].

2.2.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz lignoselülozik biyokütlenin %20-40'ını oluşturur. Düşük molekül ağırlıklı karbonhidrat polimerleri olan hemiselülozlar hem heksoz (glikoz, mannoz, galaktoz, vb.) hem de pentoz şekerlerinden (ksiloz ve arabinoz) oluşan amorf yapıya sahip dallı bir heteropolimerdirler. Aynı zamanda asetil ve metil grupları gibi işlevlere sahip olabilirler. Hemiselülozun, selüloz fibrillerinin yüzeyine kovalent olmayan bir şekilde bağlandığı düşünülmektedir. Asetil ve metil grupları gibi hidrofobik gruplarla beraber

olması, hemiselülozların lignine ilgisini artırarak üç ana lignoselülozik polimer arasındaki kohezyonun artmasına yardımcı olur [12].



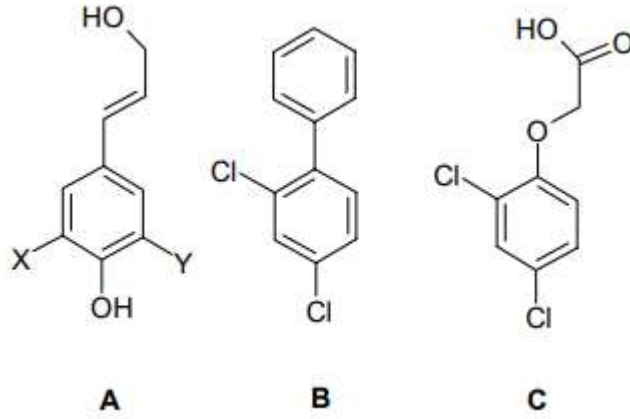
Şekil 2.4. Hemiselülozun kimyasal formülü [12].

Kompozisyon olarak bitki türleri arasında önemli ölçüde değişiklik gösterebilir; çim hemiselüloz esas olarak ksilandan oluşurken, ahşap hemiselülozları mannan, gluklan ve galaktan bakımından zengindir. Yan grupların çok olması ve hemiselülozun daha düşük homojen yapısı nedeniyle selülozdan çok daha düşük bir kristallik derecesine sahiptir. Hemiselülozlar suda yaklaşık 180 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda kolayca çözünürler. Ayrıca, selüloz ile karşılaştırıldığında hemiselüloz daha zayıf bir yapıya sahiptir ve molekül içi hidrojen bağlanmasına daha az direnç gösterir, moleküllerin daha kolay parçalanmasını sağlar. Bu nedenle, kristal olmayan doğası nedeniyle hemiselüloz depolimerizasyona selüloza göre daha duyarlıdır [12].

2.2.3. Lignin

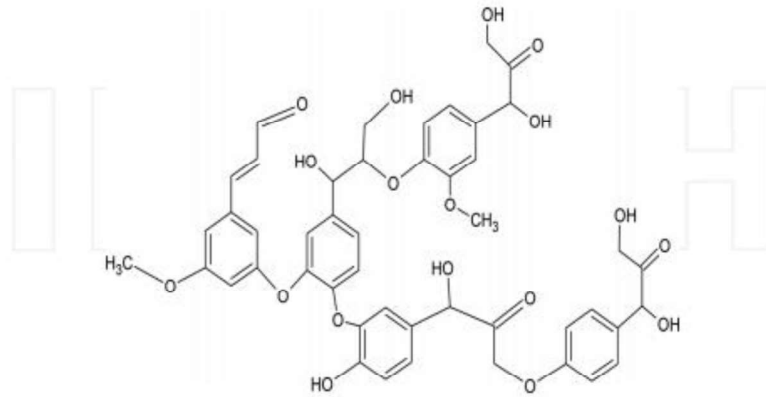
Lignoselüloz biyokütlenin diğer bileşeni doğal bir polimer olan lignindir. Lignin hidroksil ve etoksi gruplarına sahip fenil-propanın eter bağları ile bağlandığı bir aromatik bileşik olarak da ifade edilebilir. Üç monomerden oluşan üç boyutlu bir polimerdir. Bunlar konifer, sinapil ve p-kumaril alkollerdir [13].

Ligninde çok çeşitli bağlar mevcuttur ve en yaygın olanı β -O-4 eter bağıdır. Tüm alt birimler arası bağların kabaca %50'si bu türdendir. β -O-4 eter bağları, polimerin doğrusal bir uzamasına yol açar. Diğer C-O ve C-C bağlantıları daha düşük miktarda bulunur ve dallanma odunlaşma ilerlediğinde meydana gelir [14].



Şekil 2.5. Yapısal benzerlikler (A) Lignin monomer (B) 2,4-dichlorobiphenyl (C) 2-4 dichlorophenoxyacetate [14].

Lignin, amorf formun hemiselüloz gibi benzer morfolojik özelliğine, selüloza benzer daha az çözünürlüğe sahiptir. Nispeten hidrofobiktir ve aromatik alt birimler bakımından zengindir. Materyal heterojen olduğu için polimerizasyon derecesini ölçmek zordur. Diğer biyoorganik bileşiklerin aksine ligninin bozulma oranı çok düşüktür, başka bir deyişle biyolojik bozulmaya karşı dirençlidir. Ligninin önemli özelliği, ürün için daha yüksek ısıtma değerine yol açan ve en değerli fenol bileşiği olarak kabul edilen diğer iki bileşiğe kıyasla daha yüksek enerji içeriğini kapsamaktadır [15].



Şekil 2.6. Ligninin kimyasal formülü [15].

2.3. Biyokütleden Enerji Eldesi

2.3.1 Biyokütlenin Termokimyasal Dönüşümü

Biyokütleyi, değerli kimyasal maddelere dönüştürmek, enerji değeri yüksek yakıtlar elde etmek veya direkt enerji kaynağı olarak kullanmak için çok farklı yöntem ve teknolojiler kullanılmaktadır. Bunlardan bir tanesi de biyokütlenin bilinen birçok yöntemlerle yakıt ve kimyasallara parçalanması işlemlerini kapsayan termokimyasal dönüşüm teknolojileridir. Biyokütleden enerji elde etmede kullanılan en yaygın

termokimyasal yöntem doğrudan yakmadır. Yanma olayı bir yakıtın kimyasal dönüşümler ile oluşan ekzotermik reaksiyonlardır. Biyokütlenin yanması oksijen veya hava ortamında, karbon, hidrojen ve yanıcı özellikteki diğer gaz bileşiklerinin oksidasyon reaksiyonlarıyla ısı üretilmesidir. Yanma, düşük maliyetli, ön işlemsiz, mekanizması büyük oranda bilinen bir yöntemdir [9].

Biyokütlenin doğrudan yakılması yerine entalpi yoğunluğu yüksek ürünlere dönüştürülmesi hem taşıma hem de yüksek enerji değeri elde etmek açısından önemlidir. Biyokütle piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma gibi termokimyasal yöntemler ile yüksek entalpi yoğunluğuna sahip ürünlere dönüştürülmektedir. Bu işlemler sonucunda oluşan ürünler ve ürün verimleri, çevre, kullanılan reaktörler, sıcaklık, ısıtma hızı ve ısı kaynağı gibi reaksiyon parametrelerine bağlı olarak değişmektedir.

Piroliz, çoğu durumda termokimyasal dönüşümün temelini oluşturur. Piroliz, oksijensiz ortamda bir malzemeye ısı uygulandığında meydana gelen kimyasal değişiklikler olarak tanımlanabilir. Katı ürün aynı zamanda asıl ürün, yoğunlaştırılabilen gazlar ve sıvı ürünler, yoğunlaştırılamayan gazlar elde edilir. Hidrotermal sıvılaştırma ile benzerlikler göstermektedir. [16]

Hidrotermal sıvılaştırmanın pirolize göre avantajı, daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşiyor olması, sıvılaştırma ile üretilen biyoyağın piroliz türevli biyo yağlardan daha yüksek bir enerji içeriğine sahip olması ve daha düşük bir oksijen içeriğine sahip olmasıdır. Hidrotermal sıvılaştırma yönteminde çözücü olarak etanol, aseton, metanol, bütanol gibi organik bileşikler yanında suda kullanılmaktadır. Çalışma şartları incelendiğinde organik çözücülerin ve suyun kullanıldığı çalışmalar sıcaklık ve basınç değerlerine göre farklılık göstermektedir [9].

2.4. Hidrotermal Sıvılaştırma

Hidrotermal sıvılaştırma, biyokütleyi daha fazla ısı değere sahip sıvı ürünlere dönüştürülmesini üzerine çalışılan termokimyasal işlemlerden birisidir. Hidrotermal sıvılaştırma, orta ila yüksek sıcaklıkta (250-380 °C) ve yüksek basınçta (5-25 MPa) bir çözücü varlığında, çoğunlukla kritik altı su koşullarında, biyokütleden biyoyakıt elde etmek için kullanılan bir yöntemdir [13]. Hidrotermal sıvılaştırma işlemi temelde fosil yakıtların oluşum şekline benzemektedir. Ancak fosil yakıtlar biyokütlenin yeraltında uzun yıllar boyunca yüksek sıcaklık ve basınca maruz kalmasıyla meydana gelirken hidrotermal sıvılaştırmada çok daha kısa zamanlarda, saatlerle hatta dakikalarla ifade edilen sürelerde sıvı yakıt elde edilir [7]. Dönüşüm işleminin ve ürünlerin (katı, sıvı ve

gaz) niteliği en önemli parametrelerden biri olan reaksiyon sıcaklığına bağlıdır. Bu nedenle, yaklaşık 200 ° C'nin altındaki sıcaklıklarda, ana reaksiyon ürünü katı karbondur ve işlem hidrotermal karbonizasyon olarak adlandırılır. 200 ve 380°C arasında sıvı ürün oluşumu baskındır ve buna hidrotermal sıvılaştırma adı verilir. Bu sıcaklık değerlerinin üstünde gazlaşma işlemi devreye girer. Amonyak, NO_x gibi tehlikeli yanma ürünlerinden farklı olarak, biyokütlede bulunan heteroatomları zararsız yan ürünlere dönüştürür. Sıvılaştırma işlemlerinde genellikle çözücü olarak su, alkoller (çoğunlukla metanol, etanol, propanol ve bütanol) ve aseton gibi organik çözücüler kullanılır. Fakat suyun çevre dostu bir çözücü olması, biyokütlenin kurutulma zorunluluğunun olmaması dolayısıyla işlemin ıslak biyokütlelere uygulanabilmesi, yüksek enerji verimliliği potansiyeli ve piroliz ve gazlaştırma gibi işlemlerden daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilmesi gibi durumlar hidrotermal sıvılaştırma işlemini avantajlı hale getirmektedir. Hidrotermal sıvılaştırma işlemi sonucunda biyoyağ olarak adlandırılan organik bir sıvı elde edilir [7].

Hidrotermal sıvılaştırma prosesi temelde fosil yakıtların oluşma şekline benzemektedir. Ancak fosil yakıtlar biyokütlenin yeraltında uzun yıllar boyunca yüksek sıcaklık ve basınca maruz kalmasıyla meydana gelirken hidrotermal sıvılaştırmada çok daha kısa zamanlarda saatlerle hatta dakikalarla ifade edilen sürelerde sıvı yakıt elde edilir. Hidrotermal sıvılaştırmanın hedefi biyokütlenin dönüşümü sonrasında entalpi yoğunluğu yüksek ticari fosil yakıtı elde etmek veya saf ve değerli kimyasal ürünler elde etmektir. İşlemin en önemli ve dikkat edilmesi gereken noktası yüksek basınca dayanıklı sürekli bir proses kullanımının getireceği maliyet ve risktir [9].

2.4.1. Hidrotermal sıvılaştırma süreç mekanizması

Hidrotermal sıvılaştırma termokimyasal işlemi başlıca şu aşamalardan oluşmaktadır: depolimerizasyon; dehidrasyon, dekarboksilasyon ve deaminasyon; rekombinasyon ve polimerizasyon. Bunların ayrıntısı ilerleyen bölümlerde açıklanacaktır. Başlangıçta kısaca bahsedilecek olursak, öncelikle biyokütle küçük bileşiklere depolimerize edilir. Bu bileşikler oldukça reaktif olabilir, bu nedenle biyoyağ, gaz ve katı bileşiklerin polimerize edilmesi önemlidir. Ayrıca sıcaklık, reaksiyon süresi, yeniden polimerizasyon işlemi, bileşenlerin farklı fazlardan ayrılması ve ayrışması gibi kritik işlem parametreleri de buna göre değişebilmektedir. Biyokütle, karbonhidratlar, lignin, proteinler ve lipidlerin karmaşık bir karışımı olduğundan, reaksiyon kimyası ve biyokütle sıvılaştırma mekanizmaları buna bağlı olarak karmaşıktır [1,16].

2.4.1.1. Biyokütlenin depolimerizasyonu

Biyokütlenin depolimerizasyonu, makromoleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak sırayla çözülmesidir. Hemiselüloz ve selüloz biyopolimerleri, biyoyakıtın termal stabilitesine olumlu katkıda bulunur. Depolimerizasyon süreci, fosil yakıt üretiminin doğal jeolojik süreçlerini taklit eden lignoselülozik biyokütlenin zorlayıcı özelliklerinin üstesinden gelir. Belirleyici sıcaklık ve basınç parametreleri, hidrojen, oksijen ve karbon içeren uzun zincirli polimerlerin yapısını daha kısa zincirli hidrokarbonlara dönüştürür. Ayrıca, organik maddelerin enerji içerikleri su varlığında geri dönüştürülür [1,16].

Selüloz ve hemiselülozların depolimerizasyonu, halka bağlarının kırılması veya oluşan monosakkaritlerin yeniden düzenlenmesi ile gerçekleşir. Selülozun asit sulu ortam içinde depolimerizasyonu 240 °C'nin üzerinde gerçekleşirken, hemiselülozların depolimerizasyonu 120-180 °C'de gerçekleşir. Bozunma ürünleri çok sayıda oksijen içeren fonksiyonel gruba sahiptir ve bunlardan sadece birkaçı karbondioksit (CO₂) ayrılmasıyla oksijeni azaltabilir. Bu nedenle hidrojen varlığında, fonksiyonel grupların parçalanma işleminde yeniden polimerizasyonu önlemek önemlidir. Ligninin depolimerizasyonu, çok sayıda farklı türde fenol üretir. Serbest fenoksil radikalleri, ligninin 252° C'nin üzerinde termal ayrışması ile oluşturulur; bu yoğunlaşma veya yeniden polimerizasyon yoluyla katı oluşturma eğilimine sahip olan rastgele bir eğilimdir. Bu nedenle, sıvılaştırma süresinin uzaması, sıvı ürün veriminin azalmasına yol açan repolimerizasyonun artmasına yol açabilmektedir. [1,16].

2.4.1.2. Biyokütle dehidrasyon, dekarboksilasyon ve deaminasyonu

Bu adım su molekülünün kaybını (dehidrasyon), CO₂ molekülünün kaybını (dekarboksilasyon) ve amino asit içeriğinin (deaminasyon) kaybını içerir. Dehidrasyon ve dekarboksilasyon, sırasıyla biyokütleden oksijenin H₂O ve CO₂ formunda çıkarılmasını kolaylaştırır. Makromoleküller içeren biyokütle polar oligomerler ve monomerler oluşturmak üzere hidroliz edilir. Yüksek sıcaklıklarda ve basınçtaki su, selülozun hidrojen bağı yapısını bozar ve glikoz monomerlerinin oluşumuna neden olur. Fruktöz glikozdan daha reaktif olduğu için, çok sayıda üründe izomerizasyon, hidroliz, dehidrasyon, ters aldol tepkimesi, yeniden düzenleme ve rekombinasyon reaksiyonları gibi farklı reaksiyon türlerine göre hızla bozunur. Polar organik moleküller, furfurallar, glikoaldehidler, fenoller ve organik asitler gibi bozunma ürünlerinin çoğunluğu suda oldukça fazla çözünürler [1].

2.4.1.3. Rekombinasyon ve repolimerizasyon

Rekombinasyon ve repolimerizasyon, hidrojen bileşiğinin kullanılamaması nedeniyle ilk işlem adımlarının tersinin gerçekleştiği üçüncü adımdır. Sıvılaştırma işlemi için organik matrikste hidrojen serbest olarak mevcutsa, serbest radikaller sabit moleküler ağırlıklı türler verecek şekilde kapatılacaktır. Hidrojenin mevcut olmadığı veya serbest radikallerin konsantrasyonunun aşırı derecede yüksek olduğu koşullarda, parçalar yeniden birleştirilir veya kok oluşumu olarak belirtilen yüksek molekül ağırlıklı kömür bileşikleri oluşturmak üzere yeniden polimerize edilir. [1].

2.5. Kritik-altı ve Süperkritik Koşullarda Suyun Özellikleri

Hidrotermal sıvılaştırma işleminde basınç ve sıcaklığın değişimi, suyun özelliklerini değiştirmekte ve tepkime koşullarını önemli derece etkilemektedir. Kritik noktası 374 °C ve 22,1 MPa basınç değerlerine sahip olan su, kritik altı ile kritik üstü olarak ikiye ayrılmaktadır. Bu iki koşullarda suyun özelliklerinin farklılık göstermesi hidrotermal sıvılaştırma için önemli bir avantajdır [13,16].

Hidrotermal sıvılaştırmada su aynı anda hem reaksiyona giren hem de katalizör görevi görür ve bu özelliği sıvılaştırma işlemini pirolizden önemli ölçüde farklı kılar. Kritik noktaya yakın koşullarda, suyun çok farklı özellikleri vardır. Bunlar arasında, subkritik suyu hızlı, homojen ve verimli reaksiyonlar için mükemmel bir ortam yapan düşük viskozite ve yüksek organik madde çözünürlüğü gibi özellikleri bulunmaktadır. Bu duruma bağlı olarak, son yıllarda, biyokütle dönüşümü için subkritik suyun bir çözücü ve reaksiyon ortamı olarak kullanılması büyük ilgi görmektedir. Tablo 2.1, subkritik ve süperkritik suyun bazı özelliklerini listelemektedir [13].

Tablo 2.1. Çeşitli koşullardaki suyun özellikleri

	Su	Kritik altı su		Kritik üstü su	
Sıcaklık (°C)	25	250	350	400	400
Basınç (MPa)	0,1	5	25	25	50
Yoğunluk (g/cm ³)	1	0,8	0,6	0,17	0,58
Dielektrik sabiti(Fm ⁻¹)	78,5	27,1	14,07	5,9	10,5
İyonik Ürün (pKw)	14	11,2	12	19,4	11,9
Isı kapasitesi(kJ/kg K)	4,22	4,86	10,1	13	6,8
Viskozite (mPa s)	0,89	0,11	0,064	0,03	0,07

Subkritik su sadece oda sıcaklığındaki sudan değil, bazı yönleriyle süperkritik sudan da çok farklı davranır. Dielektrik sabiti 25°C'da 78 Fm⁻¹ ve 0,1°C'da 350°C ve 20 MPa'da 14.07 Fm⁻¹'e düşer. Bu durum, serbest yağ asitleri gibi hidrofobik organik bileşiklerin çözünürlüğünün artmasına neden olur. Diğer yandan tuzların çözünürlüğü önemli ölçüde azalır. Bununla birlikte, farklı tuzlar arasında bazı önemli farklılıklar mevcuttur. NaCl gibi Tip 1 tuzları hala subkritik koşullarda da nispeten yüksek çözünürlüğe sahip iken, Na₂SO₄ gibi Tip 2 tuzları bu koşullarda çok düşük çözünürlüğe sahiptir. Tuz zengini bir sıvı subkritik koşullara maruz kaldığında, düşük çözünürlük ince kristalli çamurlu bir "şok çökeltisi" oluşumuna neden olabilir. Çöken tuzlar, ısı eşanjörleri ve reaktör gibi proses bileşenlerinin duvarlarına kolayca yapışarak kirlenmeye ve hatta tıkanmaya neden olur [13].

Suyun iyonik ürünü (kW) subkritik aralıkta nispeten yüksektir (ortam koşullarında 10¹⁴'e kıyasla 10¹²). Subkritik koşullarda yüksek H⁺ ve OH⁻ seviyeleri, biyokütle hidrolizi gibi birçok asit veya bazla katalize edilmiş reaksiyonun hızlandığı anlamına gelir. Ayrıca, subkritik suyun yoğunluğu, ortam ve süperkritik koşulların yoğunluklarının arasındadır. Yüksek sıcaklığa rağmen, sıkıştırılabilirlik oldukça düşüktür. Subkritik suyun yüksek ayrılma sabiti ile birlikte nispeten yüksek yoğunluk iyonik reaksiyonları destekler. Örnek olarak; karbonhidratların ve alkollerin dehidrasyonu ve aldol parçalanması verilebilir. Süperkritik koşullarda radikal reaksiyonlar baskındır ve bu reaksiyonlar gazlaşmaya neden olur [13].

Kritik altı su ortamında korozyon kritik bir konudur. Özellikle asidik ve oksitleyici koşullar hızlı korozyona neden olabilir ve bu durum subkritik suyun nispeten yoğun ve polar karakterine bağlı olarak, subkritik koşullarda süper kritik koşullara göre daha şiddetli olabilir [13].

2.6. Biyokütlenin Hidrotermal Sıvılaştırılmasında Ürünü Etkileyen Faktörler

Biyokütlenin Hidrotermal sıvılaştırılmasının temel amacı, gaz ve katı yan ürünlerin miktarını azaltmak, en yüksek verim ve kalitede biyoyağ elde etmektir. Farklı reaksiyon parametreleri nedeniyle biyo-yagın verimi ve kalitesinde önemli farklılıklar oluşmaktadır. Bu nedenle, biyokütle türü, reaksiyon süresi, biyokütle/H₂O oranı, reaksiyon sıcaklığı, ısıtma hızı, basınç, ortam gazı ve katalizörün biyokütle sıvılaştırması üzerindeki etkileri oldukça fazladır [5].

2.6.1 Biyokütle türü ve parçacık büyüklüğünün etkisi

Biyokütle-hammadde türü, biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılmasını kontrol

etmek için önemli bir parametredir. Biyokütle, çeşitli bileşiklerden oluşur ve her biri hidrotermal sıvılaştırmaya farklı tepkiler verir. Bu nedenle, biyoyağın fizikokimyasal özellikleri ve verimi, aynı koşullar altında bile güçlü bir şekilde hammadde tipine bağlıdır. Dünya çapında çok çeşitli biyokütle türleri mevcuttur. Lignoselülozik biyokütle ve algal biyokütle sıvılaştırma işleminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Farklı biyokütle türleri, hidrotermal reaksiyonun sonuçlarını önemli ölçüde etkileyebilen farklı bileşimlere sahiptirler. Bu durumun başlıca nedenleri, ilk olarak lignin içeriğidir. Üç temel bileşimin en stabil olanı ligninin moleküler zincirinin kırılması ve sıvılaştırılması oldukça zordur, ancak koklaştırma işlemi uygulanması kolaydır; bir diğer etken ise selüloz ve hemiselüloz içeriğidir. Lignine göre daha basit bir yapıya ve daha zayıf bir bağlanma kuvvetine, ligninden daha zayıf bir stabiliteye sahiptir; böylelikle indirgenmeleri daha kolaydır [5].

Selüloz ve hemiselülozların hidrotermal indirgenmesi, şeker ve sulu ayrışma ürünlerinin oluşumuna yol açar. Yumuşak yapıli biyokütle türlerinin sıvılaştırılması genellikle yüksek oksijen ve nem içeriği ile yağ kalitesini ve yüksek ısıl değerini düşüren biyo-yağ oluşumuna yol açar. Bu türlerde viskozite de düşüktür. Genel olarak, yüksek selüloz ve hemiselüloz içeriği olan biyokütleden daha yüksek biyoyağ verimleri elde edilir [16].

Partikül büyüklüğü biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılmasındaki diğer parametrelere göre önemsizdir. Çünkü kritik altı su bir ekstrakt gibi bir ısı transfer ortamı görevi görür ve partikül büyüklüğünü ikincil bir parametre yapan hidrotermal sıvılaştırmada ısı transfer sınırlamalarının etkisini en aza indirir. Bu sebeple yapılan deneylerde partikül büyüklüğünün etkisi gözlemlenmemiştir [16].

2.6.2 Reaksiyon sıcaklığının etkisi

Sıcaklık, hidrotermal sıvılaştırma işleminin en belirleyici parametrelerinden birisidir. Proses sıcaklığı, sadece en yüksek etkiye sahip olduğu için değil aynı zamanda doğrudan kontrol edilebilen bir parametre olduğu için önemli reaksiyon değişkeni olarak kabul edilmektedir. Sıcaklık kritik altı koşullarda olduğunda, reaksiyon sıcaklığındaki bir artış, kimyasal bağların kırılmasını ve biyokütlenin depolimerizasyonunu arttırdığı görülmektedir. Sonuç olarak, serbest radikallerin konsantrasyonu ve parçalanmış moleküler yeniden polimerizasyon olasılığı da toplam biyoyağ verimini artırmak için artar [5].

Sıcaklık kritik su noktasına yaklaştığında veya bu noktayı aştığında, katı ürün ve gaz verimleri, reaksiyon sıcaklığıyla birlikte artmış gibi görünür, bu da yüksek

sıcaklıkların ara ürünlerin yeniden polimerizasyonunu ve yeniden bileşimini desteklediğini gösterir. Böylece biyoyağ verimi azalır. Hidrotermal sıvılaştırma işleminde, hemiselüloz ve lignin ara ürünleri oluşturacak şekilde sıcak basınçlı suda çözündürülür. Bu ara ürünler, parçalanma, depolimerizasyon ve yoğunlaşma reaksiyonları gibi bazı ikincil reaksiyonlara girerek gaz ürün, biyoyağ ve katı ürün oluşturur.

Biyoyağ veriminin tersine, katı madde verimi ters eğilim göstermektedir. Biyoyağ verimi maksimuma çıktığında katı verimi azalır. Yüksek sıcaklıklarda meydana gelen daha fazla artış, katı kalıntı-madde veriminde bir artış meydana getirir. Biyoyağda veya sulu fazda bulunan bazı bileşiklerin yüksek sıcaklıkta yüksek moleküler ağırlıklı katı ürünlere polimerize olduğu, böylece katı kalıntı miktarını artırdığı yapılan deneylerde gözlemlenmiştir. Genel olarak düşük sıcaklık iyonik reaksiyonları desteklerken, yüksek sıcaklıkların homolitik bağ kopması ile radikal oluşumunu desteklediği görülmüştür.

Aynı zamanda sıcaklıktaki artış, azaltılmış O içeriği ve artan C içeriği ile biyoyağın daha yüksek kalorifik değerlere arttırmıştır. Sıcaklık arttıkça hem H/C hem de O/C oranının azaldığı gözlemlenmiştir. Oksijensizleştirmenin daha yüksek sıcaklıkta daha uygun olduğu ve daha yüksek sıcaklıkta daha fazla doymamış bileşik üretilebileceği ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte, daha yüksek sıcaklıkta üretilen biyoyağ daha iyi kaliteye sahip fakat biyoyağ verimi, yoğunlaşma ve çatlama reaksiyonları nedeniyle daha düşüktür. Böylece, maksimum biyoyağ verimi elde etmek için optimum sıcaklık ve farklı biyokütlelerden elde edilen ideal kalitede biyoyağ farklı özelliklere sahip olmuştur. Maksimum biyoyağ verimi elde etmek için hidrotermal sıvılaştırma işlemi sırasında, biyoyağ kalitesinin değişimi kapsamlı bir şekilde düşünülmelidir. 250-380°C'nin, süper kritik koşullar için biyokütlenin ayrışması için etkili bir sıcaklık aralığı olduğu varsayılabilir [2,5].

2.6.3. Isıtma hızının etkisi

Biyokütle belirli bir sıcaklıkta suda sıvılaştırıldığında ısıtma hızı da biyoyağ verimi üzerinde etkili olmuştur. Yavaş ısıtma hızı genellikle ara ürünlerin yeniden polimerizasyonu nedeniyle kömür artıkları oluşumuna yol açarken, hızlı ısıtma hızları yeniden kompozisyon reaksiyonları nedeniyle gaz ürünlerinin oluşumuna yol açar [16]. Hidrotermal sıvılaştırma ve piroliz sırasında daha yüksek ısıtma hızları, biyokütlenin toplu parçalanması için destekleyicidir ve kömür oluşumunu engeller. Bu nedenle, uygun ısıtma oranları hidrotermal sıvılaştırma işleminde önemli bir parametredir. Sıvılaştırma

reaksiyonları, yüksek sıcaklık bölgelerinin önlenmesini gerektirir. Bunun için reaktör içinde bir karıştırıcıya ihtiyaç duyulabilir. Bu aynı zamanda, örneğin akış reaktörleri veya mikrodalga reaktörleri tarafından karşılanabilecek karmaşık reaktör ve ısıtma teknolojilerine olan talebi göstermektedir. Bu dönüştürme işleminin mekanizmasını tam olarak anlamak için ısıtma oranları hakkında daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir [2,16].

2.6.4. Reaksiyon süresinin etkisi

Reaksiyon süreleri, genel olarak, ısıtma ve soğutma süreleri hariç, maksimum bir sıcaklıkta reaksiyona girme süresi olarak tanımlanır. Pek çok araştırmacı, bekletme sürelerinin hidrotermal sıvılaştırma üzerindeki etkisini araştırmış ve biyoyağ veriminin bekletme sürelerinin uzunluğu ile yakından bağlantılı olduğunu bulmuşlardır. Sıvılaştırma süresinin biyoyağ verimi üzerindeki etkisi, volkan tipi davranışa uymaktadır. Maksimum yağ verimi için kritik bir bekleme süresi vardır. Biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılması sırasında, kısa bekletme sürelerinin genellikle büyük miktarda biyoyağ üretmesi beklenir, ancak her zaman kısa sürede tam olarak reaksiyona giremez. Öte yandan uzun bekletme süresi ara ürünlerin yeniden polimerizasyonuna neden olarak biyoyağ verimini düşürmektedir. Bu nedenle uygun bir bekletme süresi elde etmek gerekir. Genele bakıldığında zaman 5-80 dakika hidrotermal sıvılaştırma için yeterli süre aralığı olarak gösterilebilir. [2,16].

2.6.5. Reaksiyon basıncının etkisi

Basınç, hidrotermal sıvılaştırma işleminin biyoyağ verimini etkileyen bir diğer önemli parametredir. Biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılması sırasında basınç, H_2O 'yu kritik altı veya süper kritik koşullar altında tek faz durumunda tutar, böylece H_2O 'daki faz değişimi için gereken büyük entalpi değişimlerinin önüne geçer [16]. Basınç ayrıca H_2O yoğunluğunu artırır ve hidroliz ve biyokütle çözünme oranlarını kontrol eder, bu da biyokütlenin artmış ayrışma ve ekstraksiyonu ile sonuçlanır. Ancak, basıncın süper kritik koşullar altında H_2O 'nun fiziksel özellikleri üzerindeki azalan etkisi nedeniyle biyoyağ veriminde basıncın önemsiz bir etkisi gösterilmiştir. Yüksek sıcaklığın neden olduğu yüksek basınç, biyoyağ oluşumunu azaltabilir çünkü önemli ölçüde ara maddelerin kömüre dönüşmesine neden olur. Düşük basınç, tamamlanmamış reaksiyonlar nedeniyle biyoyağ veriminde bir azalmaya da yol açabilir.

Bununla birlikte, sıvılaştırma için kritik altı su şartları elde edildiğinde, yani çözücü istenilen duruma geldikten sonra, basınç sıvı veya gaz verimi üzerinde çok az

veya önemsiz bir etki sağlar. Bunun nedeni süperkritik bölgede, basıncın su veya çözücü ortamın üzerindeki etkisinin çok az olmasıdır. Basıncıdaki artışın kritik altı su koşullarında kömür sıvılaştırma sırasında sıvılaştırılmış yağ verimini hafifçe arttırdığı gözlemlendi. Bununla birlikte, süperkritik koşullarda basınç arttırıldığında, çözücü yoğunluğundaki artış, bu bağlar için kafes etkisine neden olmaktadır [5].

Subkritik suyun fiziksel özelliklerinin çoğu, sadece zayıf bir şekilde düşük basınca (dolaylı reaksiyon etkisi) bağlı olmasına rağmen, gaz halindeki molekülleri içeren tüm reaksiyonlar güçlü bir şekilde basınca bağlıdır. Bu nedenle, artan basınç ile biyokütle ayrışma reaksiyonları, sıvı ürünlere doğru geçiş yapmaktadır [16].

2.6.6. Biyokütle-su oranının etkisi

Bir biyokütle sıvılaştırma işleminde, su varlığı, ara maddelerin çözünmesini ve küçük moleküllerin yeniden polimerizasyonunu artırmaya yardımcı olan reaksiyonları teşvik eder [16].

Su ayrıca serbest radikallerin stabilize edilmesinde ve biyoyağ kalitesinin iyileştirilmesinde belirleyici bir rol oynar. Bu nedenle, biyokütle / H₂O oranı anahtar bir parametre olarak kabul edilir. Daha yüksek su miktarı, aromatik bileşikler ve hidrokarbon arasındaki çapraz bağlanma nedeniyle ilk olarak kömür bileşiklerinin oluşumunu engellemiş ve böylece biyoyağ verimini artırmıştır. H₂O/biyokütle oranı sınıra ulaştığında veya sınırın ötesine geçtiğinde, yüksek miktarda H₂O biyoyağ verimini düşürür, bunun nedeni hidroliz ve yeniden polimerizasyon reaksiyonları arasındaki rekabettir. Dahası, çok su kullanmak hidrotermal sıvılaştırma işleminin sürekli bir proses maliyetini önemli ölçüde artıracaktır [2].

2.6.7. Katalizörlerin etkisi

Katalizörler, reaksiyon basıncını ve sıcaklığını düşürebilir, reaksiyon hızını artırabilir, ikincil bir reaksiyona neden olabilir, katı kalıntı miktarını azaltabilir ve biyoyağ verimini artırabilir. Hidrotermal sıvılaştırma işlemi için heterojen ve homojen katalizörler olarak iki ana başlıkta toplanabilir. Homojen katalizörler, biyokütlenin sıvılaştırılmasında yaygın olarak kullanılan alkali ve asit katalizörlerinden oluşur [5].

Fosforik, formik, asetik, perklorik, hidroklorik ve sülfürik asitler genellikle biyokütle sıvılaştırılması için asit katalizörleri olarak kabul edilir. Sıvılaştırma işlemi sırasında, formik, asetik ve diğer zayıf asitler, katalizörlere göre çözücü olarak tercih edilir, bu nedenle yüksek oksijen içeriğine sahip biyoyağa yol açar. Güçlü asitler etkili katalizörler gibi olsada, güçlü aşındırıcılıkları endüstriyel uygulamalarını ciddi şekilde

engeller. Alkali katalizör, esas olarak Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH veya KOH gibi alkali tuzlar biçiminde daha iyi bir katalizör olarak kabul edilir. Alkali katalizörler, biyolojik moleküllerin dehidrasyonunu engelleyebilir ve sıvı fazın artan pH'ı nedeniyle dekarboksilasyonun işlenmesini teşvik edebilir. Ayrıca su-gaz kayma reaksiyonunu teşvik eder ve hidrojen oluşumunu iyileştirir, bu da biyoyağın ısıl değerini ve kalitesini iyileştirebilir ve indirgeyici maddeler olarak kabul edilebilir [16].

Ürün dağılımları her zaman katalizör miktarından etkilenir. Uygun bir katalizörün eklenmesi, biyoyağın aktivitesini ve seçiciliğini açıkça artırabilir. Heterojen katalizörler, yüklü ve metal katalizörleri içerir. İlgili literatürde, SiO_2 , Al_2O_3 ve zeolit üzerinde desteklenen Pd, Pt, Ru, Co, Mo, Ni, Pt ve Ni gibi çeşitli metaller biçiminde birçok heterojen katalizör bildirilmiştir. Biyokütlenin sıvılaştırılmasında genellikle heterojen katalizörler kullanılır. Bununla birlikte, çeşitli dezavantajlar, çözünme, zehirlenme, sinterleme veya parçacık içi difüzyon sınırlamaları gibi bu tür heterojen katalizörlerin uygulanmasını sınırlandırmıştır. Katalizörün deaktivasyonunu önlemek için her zaman indirgeme gazı gereklidir. Biyo-yag verimleri heterojen katalizörlerden etkilenmesine rağmen, bunların bileşimleri ve ısıtma değerleri kullanılan katalizöre büyük ölçüde duyarlıdır. Genellikle metal katalizörlerin ısıtma değerini ve biyoyağ verimini artırdığı sonucuna varılmaktadır. Heterojen katalizörler ayrıca biyoyağın azot içeriğini azaltmada önemli bir rol oynar, ancak böyle bir rol hakkında birleşik bir görüşe ulaşılamamıştır. Bu nedenle, hidrotermal sıvılaştırma işleminde heterojen katalizörlerin mekanizmasını ve rejenerasyonunu değerlendirmek için daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır [2].

2.7. Zeytin Pirinası

Zeytinyağı üretimi ve ilgili endüstriler, Dünya zeytinyağı üretiminin yaklaşık %90'ını oluşturan zenginlik, sağlık ve gelenek açısından Akdeniz bölgesi ülkeleri için ekonomik öneme sahiptir. İspanya, Avrupa Birliği'ndeki toplam alanın yaklaşık %60'ını temsil eden zeytinyağı alanı ve üretimi açısından ilk sırada yer almaktadır [17].

Uluslararası zeytin birliğinin istatistiklerine göre, zeytinyağı üreten ülkeler İspanya (%55) ile İtalya (%8), Yunanistan (%8), Türkiye (%8), Tunus (%4) ve diğer üretici ülkeler (%17) olarak sıralanmaktadır.

Yağ ayırma tekniğine bağlı olarak kullanılan iki tip zeytinyağı üretim sistemi vardır: geleneksel presleme sistemleri ve sürekli sistemler (santrifüjleme). Son on yılda, santrifüjleme teknolojisinin gelişmesiyle birlikte geleneksel presleme sistemlerinin yerini çoğunlukla sürekli sistemler almıştır. Sürekli ayırma sistemleri, kullanılan dekantör tipine

ve faz ayırma seviyesine bağı olarak iki fazlı veya üç fazlıdır. Üç fazlı dekantasyon, zeytinyağı, pirina ve atıksu olmak üzere üç seviyede ayırma sağlarken; iki fazlı dekantasyon yağ ve pirina (nemli katı atık) olarak sadece iki seviyede ayırma sağlar. Üç fazlı ve iki fazlı üretim süreçleri arasındaki diğ bir fark, sadece su tüketimi üzerinde değıl, aynı zamanda atık su üretimi üzerinde de önemli bir etkiye sahip olan dekantasyon aşamasında su eklenmesidir. Üç fazlı ayırma dekantöre su ve zeytin ezmesi ilave edilmesini gerektirirken, iki fazlı ayırmada dekantöre su ilavesine gerek yoktur. Sonuç olarak, üç fazlı ayırma, bir miktar zeytin suyu içeren bir dekantasyon atıksuyu üretirken, iki fazlı ayırma, boşaltma atık suyu üretmez. Zeytin suyu içeriğı nedeniyle koyu bir renge sahip olan üç fazlı üretimin atık suları yüksek oranda organik madde ve fenolik bileşikler içermektedir [18].

Zeytinyağının katı yan ürünü olan pirina, çekirdek parçaları (%42-54), yaklaşık %10-11 kabuk ve %21-33 arası hamur içerir ve %8 yağ içeriğine sahiptir. Biyoyağ; hafif asidik pH değerleri, yüksek nem içeriğı ve yüksek organik madde içeriğine sahiptir [19]. Pirina, yüksek organik içeriğı, linyite yakın bir ısıtma değeri (≈ 22 MJ/kg), düşük kükürt içeriğı (yaklaşık %1,5) ve birim hacim başına yüksek enerji yoğunluğu ile yakıt olarak kullanım için iyi bir potansiyele sahiptir. Güney Ege Kalkınma Ajansı tarafından hazırlanan bir rapor, Türkiye'nin 50 MW'lık bir pirina bazlı biyoyakıt potansiyeline sahip olduğunu öne sürüyor [20].

2.8. Daha Önce Yapılan Çalışmalar

Fındık kabuğı ile yapılan bir çalışmada, etanol, aseton ve bunların karışımları katalizör olarak subkritik veya süperkritik koşullar üzerinde çalışılmıştır. Deneyler, 220-300°C arasında, beş farklı çözücü oranı için üç farklı reaksiyon süresinde (30, 60 ve 90 dakika) gerçekleştirilmiştir. Saf etanol kullanılarak 300°C'de elde edilen en yüksek katı dönüşüm %64,2 iken, 50/50 (EtOH/Ac: v/v) ile 300°C'de en yüksek biyoyağ verimi %44,2 olarak bulunmuştur. [21].

Kontrplak imalat yan ürünü huş talaşı, reaksiyon sıcaklığı (200-340°C), sıvılaştırma süresi (5-90 dakika), katalizör miktarı (ağırlıkça %0.25-7.0) ve katalizör türlerinin (FeSO₄, ZnSO₄, NiSO₄, Raney-nikel, Ni65% / SiO₂AA202, Na₂CO₃ ve NaOH) hidrotermal sıvılaştırma üzerindeki etkisi araştırmışlar. Kalorifik değeri 24,9 MJ / kg olan yüksek biyo-yag (%54,1) verimi, %25'lik biyokütle-su oranına sahip, reaksiyon süresi 5 dk kullanılarak NaOH (ağırlıkça%5) varlığında en uygun deney koşulları altında geliştirilmiştir [22].

Pirinç samanı biyokütlesinin katalitik (SBA-15, Ni / SBA-15, Al / SBA-15 ve Ni-Al/SBA-15) hidrotermal sıvılaştırması (HTL), farklı sıcaklıklarda farklı miktarlarda katalizör ile incelenmiştir. Suda çözücü sıvılaştırması olarak, biyo-yag verimi alkollü çözücü (etanol ve metanol) varlığında önemli ölçüde artmıştır. En yüksek biyoyag verimi 280°C’de , Ni-Al / SBA-15 ile su % 44,3, etanol % 56,2 ve % 48,1 oranında Ni / SBA-15 katalizör ile metanol için gözlenmiştir [23].

Okaliptüsün katalitik hidrotermal sıvılaştırılması, 260 ve 300°C’de NaOH, KOH ve Pd / C varlığında gerçekleştirilmiştir. NaOH ve KOH kullanılarak elde edilen biyoyag verimleri, 260 ° C’de sıvılaştırma için sırasıyla %61,2 ve %57,7 bulunmuştur. Katalitik sıvılaştırmadaki karmaşık reaksiyonlar nedeniyle, biyoyağlar büyük miktarlarda karboksilik asit, aldehitler, ketonlar, fenoller ve esterler içermektedir. NaOH ve KOH ile karşılaştırıldığında, Pd/C ketonların üretimine daha uygun olduğu gözlemlenmiştir [24].

Demir bazlı katalizörler varlığında, süperkritik etanol ortamında odunsu biyokütle hidrotermal sıvılaştırılmıştır. Çam ağacının, 473–623 K ve 2– 10 MPa basınçta, FeSO₄ katalizörü eşliğinde gerçekleştirilen deneylerinde yüksek fenol bileşikleri içeren %63 ağır biyoyag verimi elde edilmiştir [25].

Buğday sapları ile yapılan çalışmada sıcaklık 210-270°C arasında değiştirilmiş ve bu çalışma aralığında sıcaklığın ağır biyoyag verimi üzerine etkili olduğu görülmüştür. Bu çalışmada homojen ve heterojen katalizörlerin varlığında 270°C sıcaklıkta %24,25 Ağır biyoyag elde edilmiştir. Elde edilen ağır biyoyagın GCMS analizi sonucunda daha çok aromatik organik bileşenlerden oluştuğu bildirilmiştir [26].

280°C’de 15 dakika bekleme süresince odunsu bir biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılması işleminde K₂CO₃, KOH, Na₂CO₃ ve NaOH katalizörleri varlığında en yüksek biyoyag verimi (%33,7) K₂CO₃ katalizörü kullanılan deneyden elde edilmiştir. Biyoyag verimi sırasıyla K₂CO₃, KOH, Na₂CO₃, NaOH katalizörlerinin kullanımında azalmıştır [27].

Litsea cubeba çalı meyvasının çekirdekleri 250-350°C sıcaklık, 30-120 dakika, 0,5-4,5 g miktarlarında hammadde kullanılarak katalizörsüz ve Na₂CO₃ katalizörü varlığında (ağ. %0-10) hidrotermal sıvılaştırılması gerçekleştirilmiştir. En yüksek biyoyag verimi (ağ. %56,9) 290 °C’de, 60 dakika sürede, 2,5 g hammadde kullanılan deneyden elde edilmiştir. Katalizör olarak kullanılan Na₂CO₃’ün biyoyag verimini azalttığı çalışmada rapor edilmiştir [28].

Dunaliella. tertiolecta yosunun hidrotermal yöntemle 360°C 30 dk sürede asidik (ZrO_2/SO_4^{2-} , HZSM-5) ve bazik (MgO/MCM-41, t-BuOK) katalizörler varlığında sıvılaştırılmıştır. Hem en yüksek biyoyağ (ağ. %49,09) hem de dönüşüm (94,84 %) t-BuOK katalizörünün kullanıldığı deneylerde elde edilmiştir [29].

Su sümbülünün katalitik hidrotermal sıvılaştırılmasında KOH ve K_2CO_3 katalizörleri kullanılmıştır. Deneyler, 250–300°C ve 1300 Psi basınçta gerçekleştirilmiştir. Maksimum %23 biyoyağ verimi elde edilmiştir [30].

Arpa saplarının hidrotermal sıvılaştırılması 300°C’de katalizörlü (ağ. %10 K_2CO_3) ve katalizörsüz olarak 15 dakikada gerçekleştirilmiştir. Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen deneylerde biyoyağ verimi ağ. %17,88 iken, katalizör kullanımı ile biyoyağ verimi ağ. %34,85 olmuştur. Ayrıca katalizör kullanımının hem biyoyağın ısıl değerini arttırdığı hem de oksijen içeriğini azalttığı rapor edilmiştir [31].

Mısır koçanının farklı sıcaklıklarda (280-340°C), farklı sürelerde (12-48 dakika), farklı biyokütle konsantrasyonlarında (%9-21) ve farklı katalizör (NaOH) konsantrasyonlarında (%0,76-2,25) hidrotermal yöntemle sıvılaştırılmasında deney tasarımı yöntemi ile her bir parametrenin biyoyağ verimine etkileri incelenmiş olup en yüksek biyoyağ verimi %41,3 olarak belirlenmiştir [32].

Ceviz kabuklarının 200-300°C, 1,5-8,6 MPa koşullarda katalizörsüz olarak ve farklı derişimlerde bazik katalizörler (KOH ve Na_2CO_3) ve asidik katalizör (HCl) varlığında hidrotermal sıvılaştırılması gerçekleştirilmiştir. Çalışmada baz derişiminin veya sıcaklığın artışının genel olarak yüksek dönüşüm oranlarına ve düşük moleköl ağırlıklı organik moleküllerin elde edilmesine yol açtığı rapor edilmiştir. Bazik katalizörlerin kullanıldığı deneyler sonucunda genel olarak fenol türevi bileşikler elde edilirken, HCl’nin katalizör olarak kullanılması levulinik asit oluşumuna neden olmuştur. Ancak HCl kullanımı sonucunda dönüşüm oranları düşük olmuştur. En yüksek biyokütle dönüşümü %98,3 ile 300 °C’de 1 M KOH kullanılmasıyla elde edilmiştir [33].

Pinus banksiana çamının hidrotermal sıvılaştırılması 280-380°C sıcaklıklarda, 2 MPa basınçta, katalizörsüz ve ağ. % 5 katalizör varlığında ($Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $FeSO_4$) gerçekleştirilmiştir. Tüm sıvılaştırma deneylerinde 280-340 °C sıcaklıklarda elde edilen biyoyağ ve toplam yağ miktarının %51 olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca test edilen bütün katalizörlerin bu sıcaklık aralığında biyoyağ miktarını önemli derece artırdığı rapor edilmiştir [34].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyaller

Bu çalışmada İzmir'in Bergama ilçesinde üretim yapan zeytinyağı fabrikasından sağlanan zeytin pirinası kullanılmıştır. Sıvılaştırma işlemi ve analizlerde; Aseton, (I.T. Baker), Diklorometan, (Sigma Aldrich), Montmorillonit K10 powder, (Sigma), Kaolin, (Acros), Bentonit, (Riedel-deltaen), Gümüş Nitrat (%99,5), (Ames Goldsmith), Sodyum hidroksit (Merck), Mangan (II) Klorür %98, (Aldrich), Krom (III) klorür heksahidrat %98 (Across), Kobalt (II) klorür heksahidrat %98 (Across), Zinc (III) chloride hexahydrate %98 (Aldo Aeser), Nickel (II) chloride hexahydrate %98 (Chemsolute) kimyasalları kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. Hammadde hazırlanması

Fabrikadan alınan ve kurutulan Zeytin pirinası Retsch marka (Haan/Almanya) öğütücüde öğütülüp belirli mesh numaralarına göre Retsch marka (Haan/Almanya) elek cihazından geçirilip elenmiş ve 1 mm tanecik boyutunun altında kalan örnekler cam kavanozlara ayrılıp saklanmış ve sıvılaştırma işlemlerinde kullanılmıştır.

3.2.2. Analitik yöntemler

3.2.2.1. Nem miktarının belirlenmesi

Zeytin pirinasının içindeki nem miktarının bulunabilmesi için yaklaşık olarak 0,5 gram numune Mettler Toledo marka (Liebestrasse-İsviçre) nem tayin cihazının alüminyum tartım kefesine konulmuştur. Cihaz 105⁰C kurutma sıcaklığına programlandıktan sonra nem miktarı cihazın üzerindeki dijital göstergeden yüzde olarak okunmuş ve hammadde içindeki nem yüzdesi %9,0 olarak bulunmuştur.

3.2.2.2. Kül miktarının belirlenmesi

Kül tayini için sabit tartıma getirilmiş porselen krozelere 2 şer gram kuru hammadde tartılmıştır. Krozeler önceden ısıtılarak 600 ⁰C' ye getirilen kül fırınında 2 saat boyunca yakılmıştır. Yakma işlemine sabit ağırlık veya açık gri kül elde edilene kadar devam edilmiştir. Yakma işlemi biter bitmez krozelere desikatöre alınarak soğutulduktan sonra tartılmış ve kül miktarı eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır [35].

$$Kül\ miktarı\ (\%) = \frac{Kül\ ağırlığı\ (g)}{Örnek\ ağırlığı\ (g)} \times 100 \quad (3.1)$$

3.2.2.3. Ekstraktif madde miktarının belirlenmesi

Hammaddenin içermiş olduğu ekstraktif maddelerin belirlenmesi için zeytin pirinalarına sekiz saat boyunca etanol su karışımı ile Soxhlet ekstraksiyonu uygulanmıştır. Ekstre edilen katı madde 105 °C etüvde kurutulduktan sonra kalan katı madde miktarı tartılmış ve ekstraktif madde yüzdesi eşitlik 3.2'e göre hesaplanmıştır [35].

$$\text{Ekstraktif miktarı (\%)} = \frac{\text{ekstre edilen miktar (g)}}{\text{örnek miktarı (g)}} \times 100 \quad (3.2)$$

3.2.2.4 Lignin, selüloz ve hemiselüloz mikratlarının belirlenmesi

Lignin tayini için, analizi yapılacak hammaddeden 300 mg (m_0) tartılarak erlenlere konulmuş, üzerine 3 mL %72' lik sülfürik asit eklenmiş ve 1 dakika karıştırılmıştır. 30 °C'de, 60 dak çalkalamalı su banyosunda karıştırılan örneklerdeki H₂SO₄ konsantrasyonu daha sonra 84 mL saf su ile %4 oluncaya kadar seyreltilmiştir ve 121°C'de otoklavda 60 dakika hidroliz işlemine devam edilmiştir. Otoklav işleminden sonra, erlenlerin ağzı açılmadan önce oda sıcaklığına gelmeleri beklenmiş ve daha sonra kaba filtre kağıdından geçirilerek süzölmüştür. Filtre kağıdında kalan katı su ile yıkandıktan sonra 105 °C'de etüvde kurutulup ardından tekrar tartılmıştır (m_1). Kurutulmuş örnek daha sonra 600 °C Nabertherm marka kül fırınında 24 saat yakılarak ve kroze kalan kül tartılıp kaydedilmiştir (m_2). Lignin miktarı kuru baz üzerinden eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır [35].

$$\text{Lignin miktarı (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100 \quad (3.3)$$

Lignin tayininde filtre kağıdından ayrılan süzöntü biyokütlede bulunan selüloz ve hemiselülozun konsantre asit ile hidroliz ürünleri olan monomerik şekerleri içermektedir. Bu sıvıda bulunan ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (YBSK) yöntemi ile belirlenen glikoz ve sellobiyoz miktarlarından biyokütlede bulunan selüloz (Eşitlik 3.4); ksiloz, arabinoz, mannoz ve galaktozun miktarlarının toplamı üzerinden ise katıda bulunan hemiselüloz miktarları (Eşitlik 3.5) hesaplanmıştır. YBSK, Shodex şeker SP0810 veya Biorad Aminex HPX-87P kolonu, 10–50 µL, konsantrasyon enjeksiyon hacmi, 0,6

mL/dakika akış hızı, 80–85 °C kolon sıcaklığı, 35 dakika çalışma süresi koşullarında kullanılmıştır [35].

$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = \frac{(\text{glikoz+sellobiyoz})(g)}{0,3 \text{ g}} \times 0,90 \times 100 \quad (3.4)$$

$$\text{Hemiselüloz mik. (\%)} = \frac{(\text{ksiloz+arabinoz+mannoz+galaktoz})(g)}{0,3 \text{ g}} \times 0,88 \times 100 \quad (3.5)$$

3.2.2.5. Termogravimetrik analiz

Hazırlanan örneklerin termogravimetrik analizi, nitrojen (N₂) atmosferi altında 10°C dk⁻¹ ısıtma hızında 40 °C ila 800 °C arasında bir TGA cihazında (TGA 4000, Perkin Elmer) gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Katalizör sentezi

Çalışmalarda katalizör etkisini incelemek için kullanılmak üzere beş farklı geçiş metali (Mn, Cr, Co, Zn, Ni) sütunlama sentez yöntemi kullanılarak montmorillonit (MMT) üzerine yüklenmiştir. 10g kil 100 mL saf su içerisine eklenip bir gün boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak kil şişirilmiştir. Aynı zamanda her bir metal klorürden 0,5 M metal içerecek şekilde metal klorür çözeltisi hazırlanmıştır. Sütunlama işlemi için 50 mL 1M NaOH çözeltisi hazırlanır. 50 mL 1 M NaOH çözeltisi damla damla 50 mL metal içeren çözeltiliye eklenmiştir. Bu çözelti bir gün boyunca 90 °C de karıştırılarak bekletilmiştir. Daha sonra sütun çözeltisi kil süspansiyonuna damla damla eklenmiş 36 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Her katalizör için bu işlemler uygulanmıştır. 36 saatin sonunda katı sıvıdan süzülerek ayrılmış ve katı saf su ile Cl⁻ iyonu giderilene dek yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Cl⁻ iyonunun varlığı AgNO₃ çözeltisi kullanılarak belirlenmiştir. Yıkama işleminden sonra katalizörler etüvde kurutulmuş, sonrasında 400°C’de 5°C/dk hız ısıtma hızı ile 4 saat boyunca kalsine edilmiştir.

Sütunlama işlemi ile MMT üzerine 5 farklı geçiş metali (Mn, Co, Cr, Zn, Ni) yüklenmiş ve elde edilen katalizörler Mn/Mmt, Co/Mmt, Cr/Mmt, Zn/Mmt, Ni/Mmt olarak isimlendirilmiştir. Şekil 3.1’de katalizör sentezi sırasındaki görseller gösterilmiştir.



Şekil 3.1. (a) Mangan, Krom, Kobalt, Çinko ve Nikel metalleri (b) Saf su/Montmorillonit (c) Metal/NaOH çözeltileri (d) Kil/(Metal/NaOH) çözeltileri (e) Metal katalizörler

3.2.3.1. Katalizör karakterizasyonu

Katalizörün özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, Brunauer-Emmett-Teller (BET), X-ışını floresan (XRF), Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FTIR), Taramalı elektron mikroskobu(SEM) ve X ışını kırınım (XRD) analizleri yapılmıştır.

Katalizörlerin yüzey alanı ve gözenek karakteristik özellikleri BET analizi ile 77 K'de azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden tüm bağıl basınçlar boyunca Micromeritics marka TriStar II Plus modeli ile elde edilmiştir. Yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek çapı bu izotermeler kullanılarak BET teorisi ile hesaplanmıştır.

Katalizörlerin içerdikleri metal miktarları Rigaku ZSX Primus marka XRF cihazı ile belirlenirken; yapısal özellikleri (mineral içeriği, safsızlık ve faz tayini) Rigaku Ultima III marka XRD cihazı ile belirlenmiştir. XRD 40 kV 15 mA'de tarama hızı 4°C/dak ve tarama aralığı 0,02 olmak üzere çekimler yapılmıştır.

Numunelerin yüzey morfolojileri SEM-Bancthop Taramalı Elektron Mikroskobu sistemi ile 15 kV işlem koşulunda, 5k ve 10k büyütme ile incelenmiştir.

FT-IR analizi, ATR örnekleme aksesuarı ile donatılmış bir Thermoscientific Nicolet IS10 FT-IR kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ATR- FT-IR spektrumları 4000-650 cm^{-1} spektral aralıkta 4 cm^{-1} çözünürlükte 64 tarama için kaydedilmiştir. Hazırlanan örneklerin termogravimetrik analizi, nitrojen (N_2) atmosferi altında 10°C dk⁻¹ ısıtma hızında 40°C ila 800°C arasında bir TGA cihazında (TGA 4000, Perkin Elmer) gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Katalitik hidrotermal sıvılaştırma

Hidrotermal sıvılaştırma işlemleri 500 mL paslanmaz çelik yüksek sıcaklık ve basınç reaktöründe gerçekleştirilmiştir (PARR, USA). Öğütülmüş pirina, katalizör ve saf su reaktöre konulmuş ve reaktör kapatılmıştır. Reaktör kapatıldıktan sonra reaktörün içerisindeki hava iki kez azot ile süpürülmüştür ve hidrotermal sıvılaştırma işlemleri azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında reaktörün istenen sıcaklığa ulaşması için gerekli ısıtma hızı cihazın koşullarına bağlı olarak sabit tutulmuş ve ısıtma hızı 4°C/dk olarak ölçülmüştür. Reaktör istenen sıcaklığa geldiğinde sıvılaştırma deney süresi başlatılmış ve deney süresi sona erdiğinde ısıtma kapatılmış ve reaktör soğumaya bırakılmıştır. Reaktör yaklaşık olarak 60°C civarında açılmıştır. Hidrotermal işlem sonrasında reaktör içerisindeki ürünlerin kütlesi tartılmış ve başlangıçtaki kütleden çıkarılarak gaz ürün miktarı belirlenmiştir. Sıvı faz ve katı madde birbirinden santrifüj yardımıyla ayrılmıştır. Sıvı ürün DCM çözültisi ile sıvı sıvı ekstraksiyonuna tabi tutulmuş ve DCM ile ekstre edilen ekstraktın içermiş olduğu çözücü döner bir buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmıştır. Elde edilen katran kıvamındaki ürün hafif biyoyağ olarak adlandırılmıştır. Sıvı sıvı ekstraksiyon işleminden kalan sıvı ise sulu faz olarak adlandırılmıştır. Katı ürün ise aseton çözücüsü ile soxhlet cihazında sıvının renksiz hale gelene kadar aseton ile ekstre edilmiştir. Ekstrenin içermiş olduğu çözücü uzaklaştırıldıktan sonra kalan sıvıya ağır biyoyağ ismi verilmiştir. Ekstraksiyon işleminden kalan katı ise sıvılaştırma işleminin katı ürünü olarak adlandırılmıştır. Katalizör belirleme deneyleri, 300°C, 10 bar, 30 dk 2 gr katalizör koşullarında

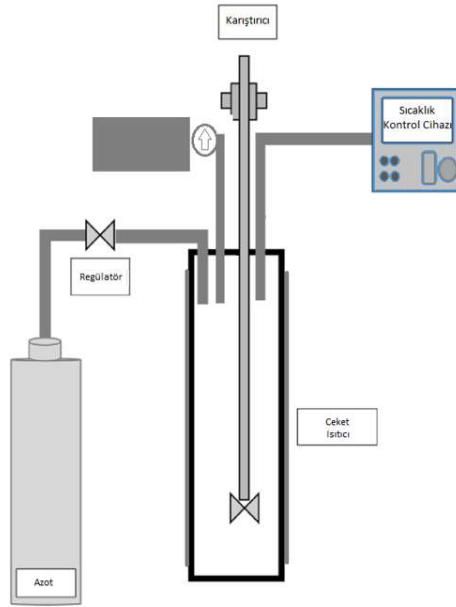
gerçekleştirilmiş ve Ni-MMt katalizörü seçildikten sonra sıcaklık (275°C, 300°C, 325°C) ve katalizör ilavesi (0,5g, 1g, 2g), zaman(15dk, 30dk, 45dk) ve katı yükleme miktarı (%10, %15, %20) farklı sıvılaştırma koşullarının etkileri incelenmiştir. Ağır yağ, hafif yağ, gaz, dönüşüm, katı ürün verimi aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır.

$$\text{Biyoyağ verimi}(\%) = \frac{\text{Üretilen biyoyağ (g)}}{\text{Biyohammadde miktarı(g)}} \times 100 \quad (3.6)$$

$$\text{Gaz verimi}(\%) = \frac{\text{Üretilen gaz miktarı(g)}}{\text{Biyohammadde miktarı(g)}} \times 100 \quad (3.7)$$

$$\text{Katı madde verimi}(\%) = \frac{\text{Üretilen katı madde (g)}}{\text{Biyohammadde miktarı(g)}} \times 100 \quad (3.8)$$

$$\text{Sulu faz verimi}(\%) = 100 - (\% \text{biyoyağ} + \% \text{katı madde} + \% \text{gaz madde}) \quad (3.9)$$



Şekil 3.2. Reaktörün temsili görüntüsü

3.2.4.1. Hidrotermal işlem sonucu elde edilen ürünlere yapılan analizler

Hidrotermal işlemle elde edilen tüm ürünlere, LECO CHNS 932 cihazı kullanılarak elementel analiz gerçekleştirilmiştir. Hammadde ve ürünlerin karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) içeriğine bakılmıştır. Oksijen (O) miktarı ise farktan hesaplanmıştır. Biyokütlenin ve ürünlerin üst ısı değeri Dulong formülü ile hesaplanmıştır (Eşitlik 3.10) [36].

$$HHV(MJ/kg) = 0,3383 + 1,422(H - O/8) \quad (3.10)$$

Er değeri hammaddedeki enerjinin, ne kadarının ürüne geçtiğini göstermektedir.

$$ER = \frac{HHV_{biyoyağ} Y_{biyoyağ}}{HHV_{biyokütle}} \times 100 \quad (3.11)$$

Ecr değeri enerjini ne kadarının kazanıldığını ifade etmektedir.

$$ECR = \frac{[W_i C_{pb} \Delta T + (1-W_i) C_{pw} \Delta T \Delta] (1-R_h)}{Y_{biyoyağ} HHV_{biyoyağ} W_i R_c} \quad (3.12)$$

Wi hammadde içeriğini, Cpb zeytin pirinasının özgül ısıdır (1.25 kJ/kg/k)

Cpw suyun özgül ısıdır (4,18 kJ/kg/k)

ΔT sıcaklık değişimi 275 k

Rh geri kazanım verimliliği (0,5)

Rc yağın yanma verimliliğidir (0,7)

Ecr değeri 1'den az ise kazanılan enerjinin, ürün oluşturmak için harcanan enerjiden fazla olduğunu göstermektedir.

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

4. DENEYSEL BULGULAR

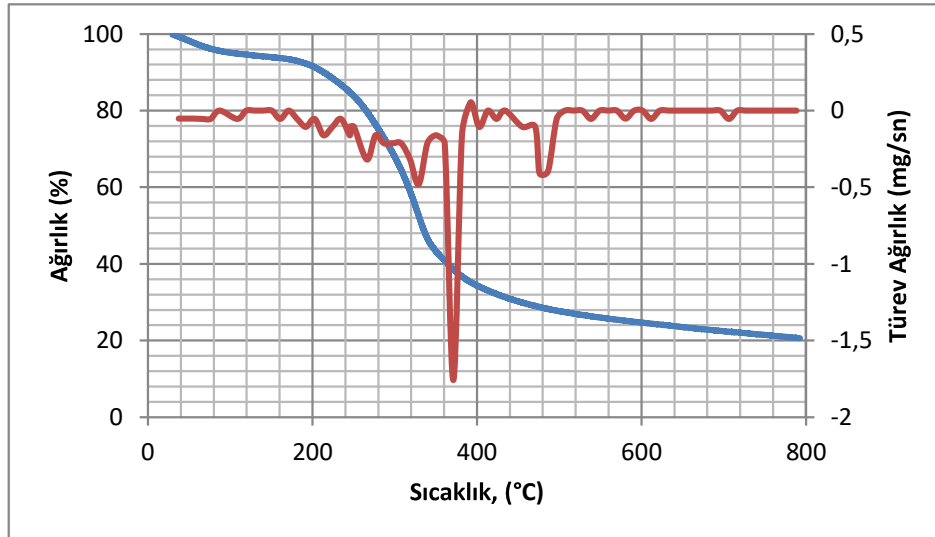
Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar bu bölümde verilmiştir.

4.1. Hammaddeye Uygulanan Analizlerin Sonuçları

Bu çalışmada kullanılan pirinanın nem içeriği %9 olarak belirlenmiştir.

Zeytin pirinalarının lignoselülozik içerikleri kuru kütleleri üzerinden sırası ile %19,97± 0,96 selüloz, %23,13±1,27 hemiselüloz, %44,11±2,08 lignin olarak tespit edilmiştir. Kül ve ekstraktif içerikleri ise sırasıyla %3,46±0,12 ve %933±0,61 olarak tespit edilmiştir.

Termogravimetrik analiz (TGA) ve Termogravimetrik analizin türevi (DTGA), biyokütlenin sıcaklıkla ağırlık kaybını ve ağırlık kaybı oranını Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Ağırlıkça %79,4 toplam ağırlık kaybı görülmüştür. Biyokütlenin ayrışması temel olarak üç aşamadan oluşmuştur. Birinci aşamada, biyokütleden su veya diğer safsızlıkların uzaklaştırılması nedeniyle nem için (ağırlıkça %5,1) 25 ila 105°C arasında ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Daha sonra, 105-400°C'lik ikinci aşamada, selüloz ve hemiselülozun termal bozunması nedeniyle ağırlıkça %60,6 gibi keskin bir ağırlık kaybı gözlenmiştir. Son aşamada ligninin parçalanması ve düşük erime noktalı küller vb. dahil 400-800°C sıcaklık aralığında ağırlık kaybı %13,8 olarak gerçekleşmiştir. Hemiselüloz degradasyonu nedeniyle maksimum degradasyon 280 C'de gösterilmiştir. Maksimum bozunma sıcaklığı 311°C'de gözlemlenmiştir. [37,38].



Şekil 4.1. Biyokütlenin TGA grafiği

4.2. Katalizöre Uygulanan Analizlerin Sonuçları

Sentezlenen katalizörlerin ve ticari montmorillonit kilinin gözenek ve yüzey alanları özellikleri BET cihazı ile belirlenmiştir. Kil ve katalizörlerin ayrıca N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ve gözenek dağılımı eğrileri de belirlenmiştir.

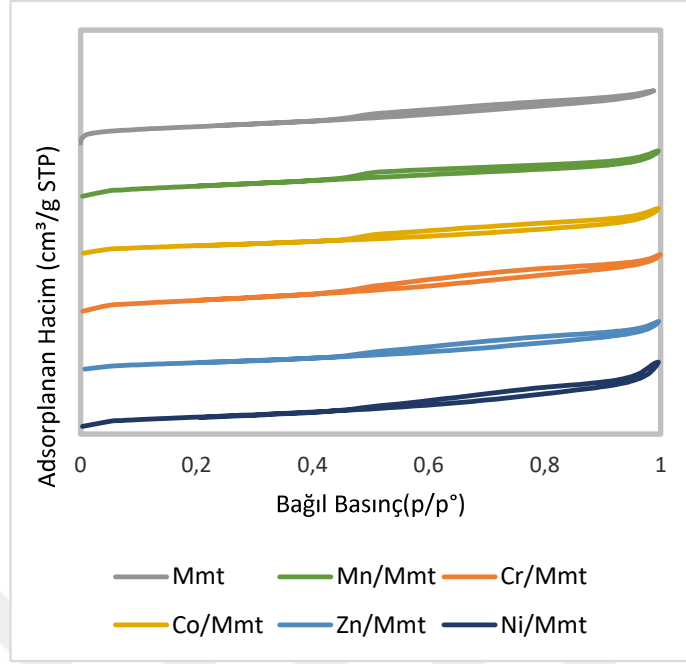
Tablo 4.1’de montmorillonit ve montmorillonit üzerine Mn, Cr, Co, Zn, Ni geçiş metalleri yüklenmiş katalizörlerin; yüzey alanı (m²/g), gözenek hacmi (cm³/g) ve gözenek çapı (nm) özellikleri verilmiştir. Çizelge 4.1’e göre, tüm metal yüklü katalizörlerin sütunlama işleminden sonra yüzey alanları düşüş göstermiştir. Gözenek hacmi ve gözenek çapı ise genele bakıldığında artış göstermiştir.

Tablo 4.1’de, Ni/Mmt katalizörü saf mmt’ye göre yüzey alanı düşmesine rağmen gözenek hacmi ve gözenek çapı en büyük katalizör olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 4.1. Sentezlenen katalizörlerin BET sonuçları

Katalizör	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi	
		(cm ³ /g)	Gözenek çapı (nm)
Mmt	234,44	0,286	4,971
Mn/Mmt	213,70	0,280	5,553
Cr/Mmt	228,40	0,344	6,173
Co/Mmt	186,51	0,268	6,876
Zn/Mmt	171,33	0,293	7,111
Ni/Mmt	208,47	0,377	8,087

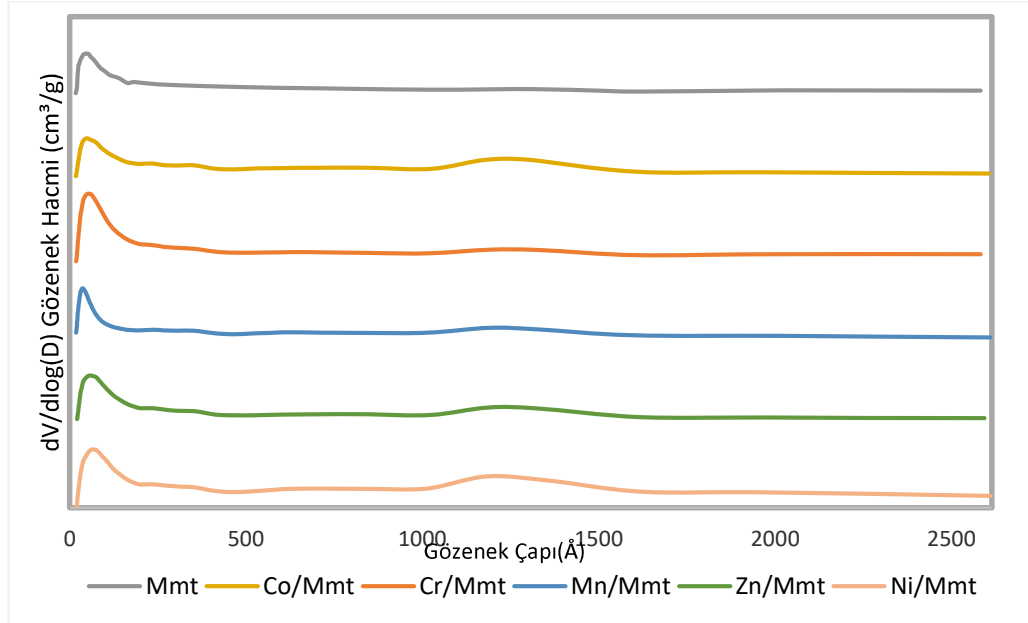
Şekil 4.2’de montmorillonit ve montmorillonit üzerine Mn, Cr, Co, Zn, Ni geçiş metalleri yüklenmiş katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.2. Katalizörlerin adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri

Şekil 4.3de montmorillonit ve montmorillonit üzerine Mn, Cr, Co, Zn, Ni geçiş metalleri yüklenmiş katalizörlerin gözenek hacmi eğrileri verilmiştir.

Şekil 4.3’de verilen, sentezlenen katalizörler için N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri Tip 4 izotermi ile büyük oranda benzerlik göstermektedir. Tip 4 izotermi, genellikle mezogözenekli malzemeler için tipiktir.



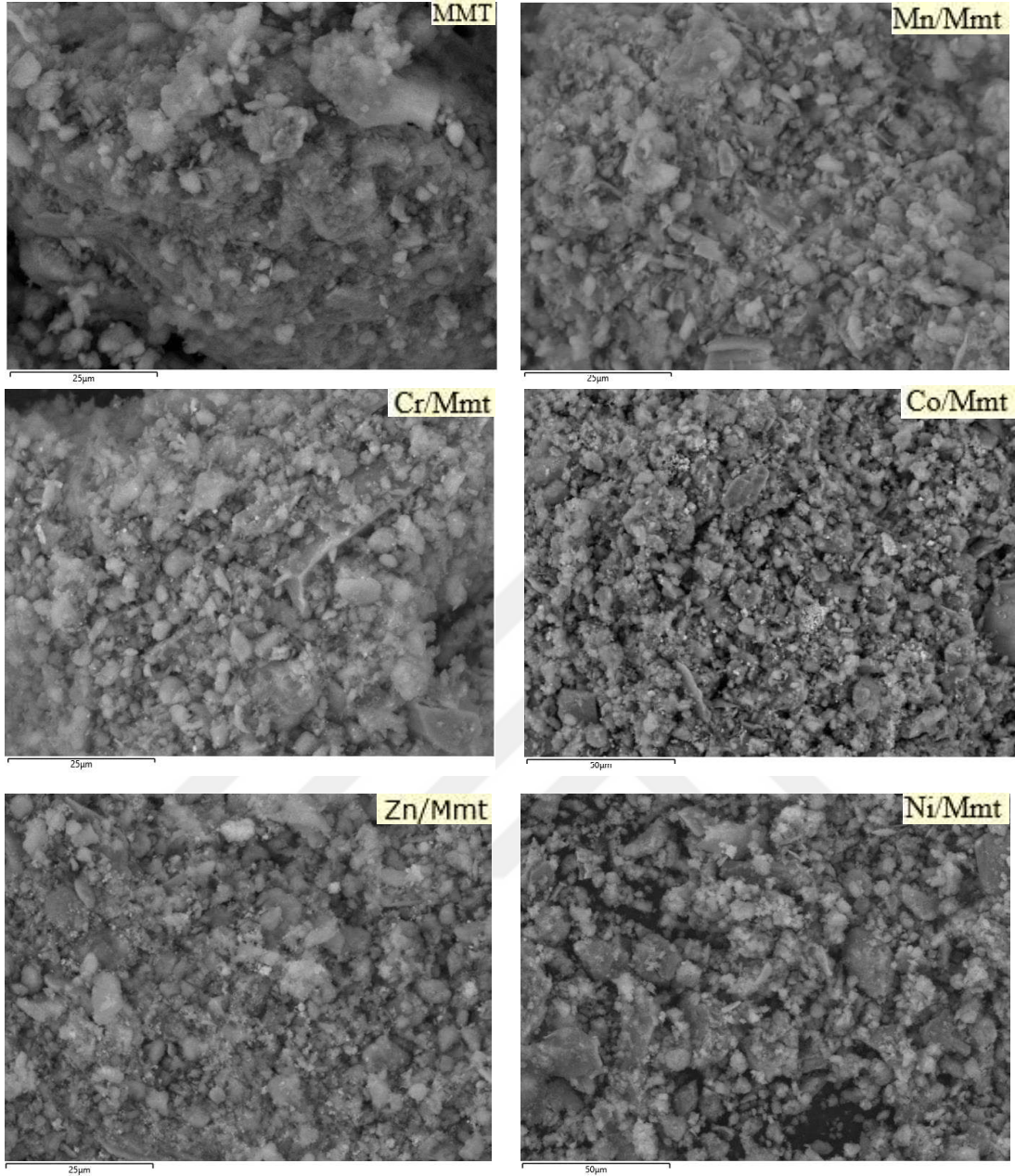
Şekil 4.3. Katalizörlerin BET grafiği

Katalizörlerin element içerikleri XRF analizi ile belirlenmiştir. Mmt, Cu/MMT, Mn/MMT, Cr/MMT, Co/MMT, Zn/MMT ve Ni/MMT içeriği tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2. *Sentezlenen katalizörlerin XRF sonuçları*

Bileşikler (ağ.)	Mmt	Katalizörler				
		Mn/Mmt	Cr/Mmt	Co/Mmt	Zn/Mmt	Ni/MMT
Na2O	0,278	0,622	0,33	0,488	-	0,68
MgO	1,20	0,958	1,04	1,03	0,927	0,99
Al2O3	14,87	10,5	11,9	10,5	10,8	10,7
SiO2	77,22	58,8	65,2	56,8	60,3	59,2
P2O5	0,028	0,034	0,036	0,0415	0,04	0,043
SO3	0,325	0,059	0,085	0,282	0,057	0,066
K2O	1,74	1,44	1,61	1,46	1,52	1,48
CaO	0,303	0,205	0,14	0,189	0,205	0,14
TiO2	0,599	0,446	0,5	0,427	0,423	0,41
Fe2O3	3,44	2,15	2,33	2,08	2,15	2,08
MnO		14	-	-	-	-
Cr2O3		-	6,48	-	-	-
Co2O3		-	-	16,4	-	-
ZnO		-	-	-	15,4	-
NiO		-	-	-	-	15,3
Others		10,8	10,4	10,3	8,17	8,96

Mmt, Mn/Mmt, Cr/Mmt, Co/Mmt, Zn/Mmt, Ni/Mmt katalizörlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.4’de verilmiştir Montmorillonit kilinin üzeri yapılan metal yüklemesi sonrasında morfolojilerin değiştiği gözlemlenmiştir.



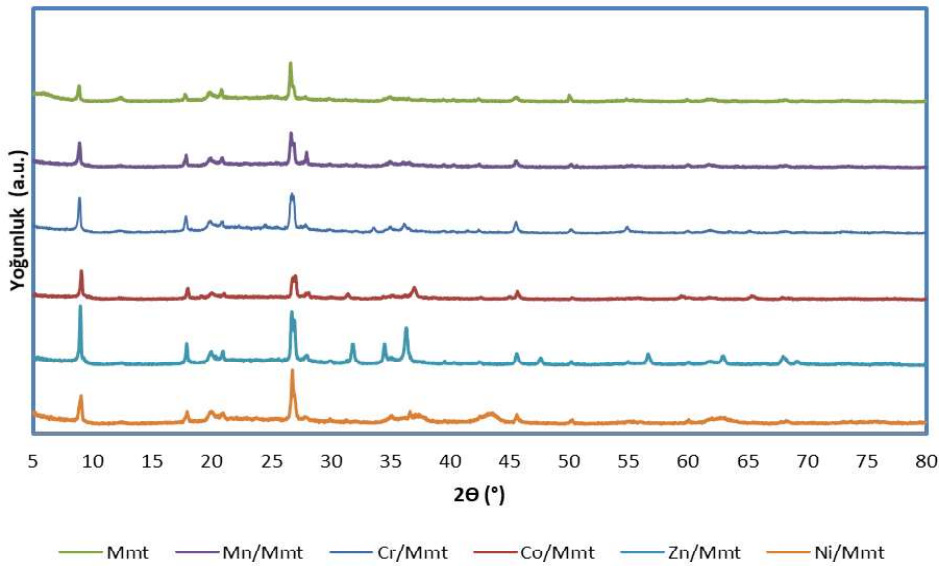
Şekil 4.4. Mmt, Mn/Mmt, Cr/Mmt, Co/Mmt, Zn/Mmt, Ni/Mmt SEM görüntüleri

Şekil 4.5’de sentezlenen katalizörlerin safsızlık yapısının belirlenmesi ve yapılarındaki morfolojik değişikliklerin incelenmesi için XRD analizleri gösterilmiştir. Katalizörlerin X ışınları difraksiyon (saçılma) desenleri incelenmiştir. Bu işlemler için XRD çekimleri, tarama aralığı 2θ (yansıma açısı) $5-80^\circ$ aralığında $2^\circ/\text{dak}$ tarama hızı ile 40 kV 15mA’da yapılmıştır. Metal oksitlerin %99 saflık oranında olduğundan XRD desenleri incelemesi yapıldığında, farklı piklerin oluşmadığı gözlemlenmiştir

Numunelerin mineral, safsızlık içeriğinin belirlenmesi ve yapıdaki değişikliklerin izlenmesi amacıyla XRD analizi yapılmış, numunelerin X-ışınları difraksiyon (saçılma) desenleri izlenmiştir. Bu amaçla tarama aralığı 2θ (yansıma açısı) $5-80^\circ$ aralığında

2°C/dak tarama hızı ile 40 kV 15 mA'de XRD çekilmiştir. MMT'nin XRD desenleri incelendiğinde 8,92°, 17,05°, 19,12°, 26,62° 34,97°, 46,41°, 49,88°'de pikler gözlenmiştir.

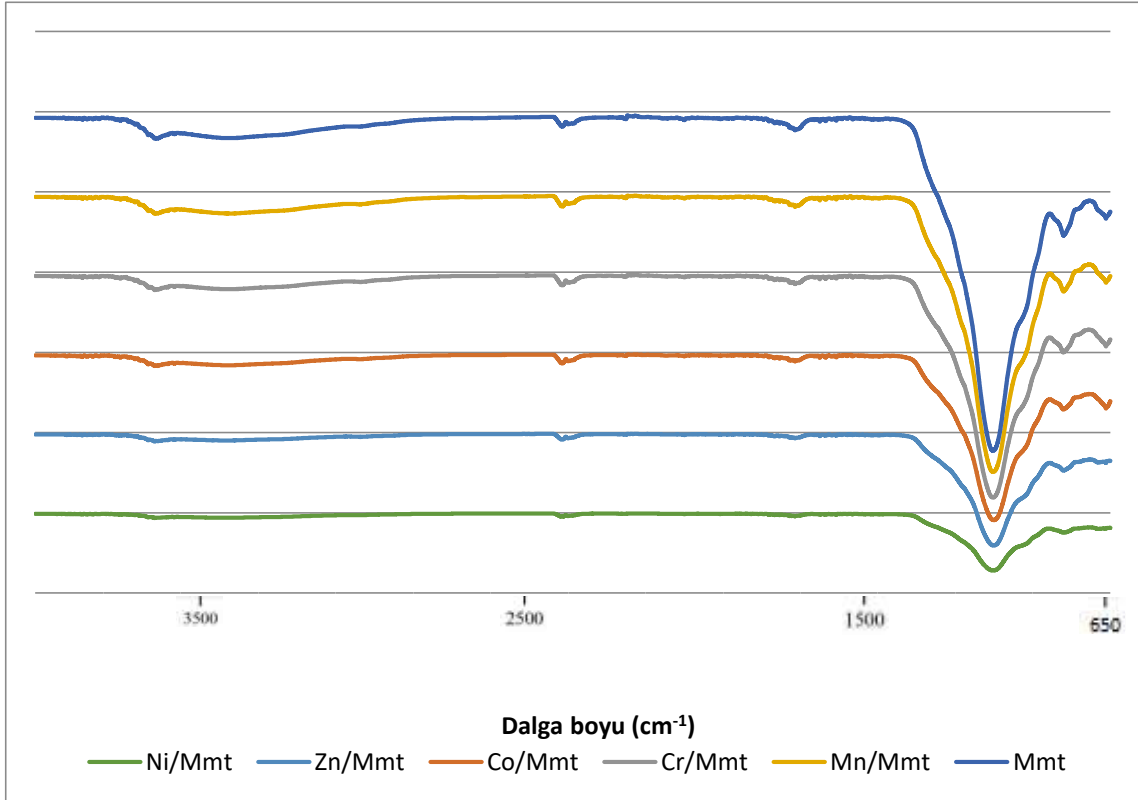
K10 montmorillonit yapısına sütunlama yöntemi mangan, krom, kobalt, çinko, nikel yüklendiğinde elde edilen XRD desenleri Şekil 4.15'de verilmiştir. Mangan yüklü katalizörde 8,86°, 17,86°, 19,16°, 19,81°, 26,62°, 26,89°, 28,39°, 46,40°'de; krom yüklü katalizörde 8,88°, 17,86°, 19,16°, 19,81°, 26,62°, 36,14°, 46,40°, 55,29°'de; kobalt yüklü katalizörde 8,85°, 17,86°, 19,15°, 19,83°, 26,62°, 26,89°, 27,79°, 37,09°, 46,40°'de, çinko yüklü katalizörde 8,86°, 17,36°, 19,71°, 20,77°, 26,61°, 26,85°, 28,89°, 31,21°, 34,53°, 36,36°, 45,49°, 47,62°, 56,86°, 62,61°, 68,09°'de, nikel yüklü katalizörde 8,86°, 17,79°, 19,82°, 20,80°, 26,62°, 29,90°, 36,66°, 43,53°, 45,64°, 62,68°'de XRD pikleri gözlenmiştir. Montmorillonit ve %10 oranında mangan, krom, kobalt, çinko, nikel ile yüklenmiş montmorillonit kil katalizörlerinin XRD grafikleri birbirine benzerlik göstermektedir. Bu durum yükleme işlemleri sırasında montmorillonit kil yapısının korunduğunu göstermekte ve metal yükleme işlemlerinden etkilenmediğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.5. Katalizörlerin XRD grafiği

Numunelerin FT-IR spektrumları Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Metal katalizörler yüklenmiş montmorillonitin genel spektral özellikleri, saf montmorillonit ile benzerdir. Saf montmorillonit durumunda, 1110 cm^{-1} 'deki pik Si-O kaynaklanmaktadır. 3623 ve 1639 cm^{-1} 'dekigeniş frekans bantları, su moleküllerinin hidroksil gruplarına karşılık gelir. 915 cm^{-1} 'deki bant Al-AIO-H grubundan kaynaklanırken, 793 cm^{-1} 'deki pik düzensiz SiO₂'den kaynaklanmaktadır.

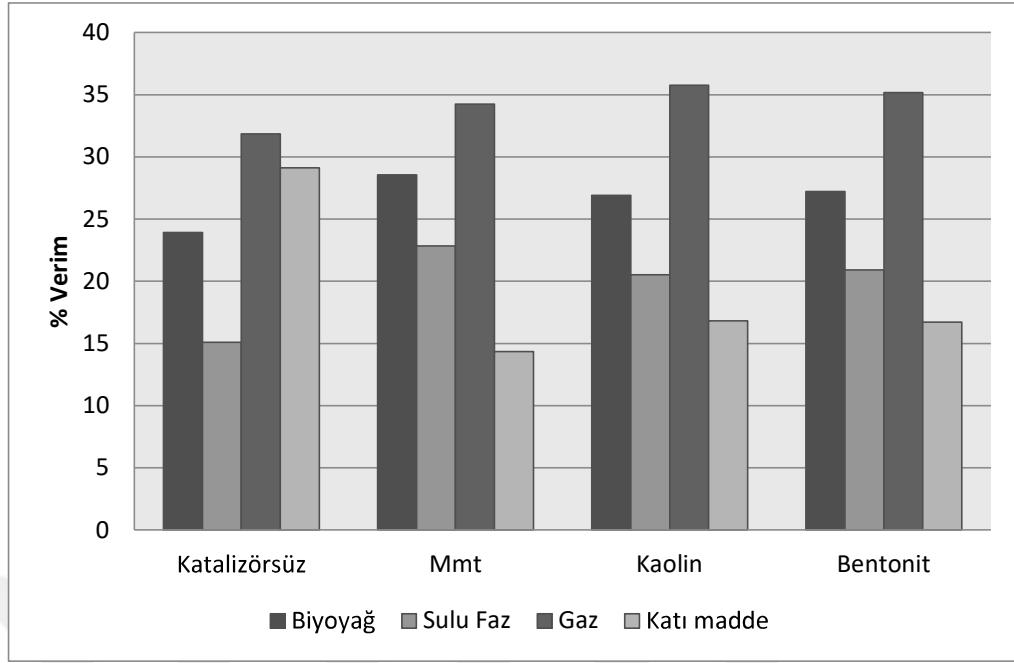
Montmorillonit üzerine metaller yüklenmesinden sonra, 3623 cm^{-1} 'de ve yüzeyin eğilme titreşimleri nedeniyle 1637 cm^{-1} 'de hidroksil grupları azalma gösterir. Ek olarak, 527 cm^{-1} 'deki Si-O bükülme titreşiminin yoğunlukları, 915 cm^{-1} 'de köprü oluşturan hidroksil grup modu ve tetrahedral tabakalarda Si-O bandının 1035 cm^{-1} 'deki omzu kademeli olarak zayıflar, bu da çevredeki Si ve Al'deki değişiklikleri gösterir [39,40].



Şekil 4.6. Katalizörlerin FTIR grafiği

4.3. Farklı Kil ve Parametrelerin Biyoyağ Verimi Üzerine Etkileri

Farklı kil türleri katalizör olarak kullanılarak pirinanın hidrotermal dönüşüm üzerindeki katalitik etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Şekil 4.7'de kil katalizörlerin (montmorillonit, kaolin, bentonit) varlığında katalizörlü ve katalizörsüz olarak 300°C 'de 30 dk reaksiyon süresi ile su ortamında elde edilen ürünlerin (biyoyağ, sulu faz, gaz ve katı) verimi gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Saf su, montmorillonit, kaolin ve bentonitin 300 °C'deki biyoyağ verimleri

Şekil incelendiğinde katalizör varlığının ürün dağılımını önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. Katalizör etkisine genel olarak bakıldığında biyoyağ, sulu faz ve gaz miktarının arttığı, katı maddenin azaldığı görülmektedir.

Saf su, montmorillonit, kaolin, bentonit katalizör deneylerinde sırasıyla %23,92, %28.56, %26.9 ve %27.22 toplam biyoyağ verimi elde edilmiştir. Deneyler arasında montmorillonit katalizörü %28,56 toplam biyoyağ verimi ile en yüksek katalizör olmuştur.

Tablo 4.7'de pirinanın elementel bileşimi, daha yüksek ısı değer; saf su, montmorillonit, kaolin, bentonit varlığında 300°C'de gerçekleştirilen hidrotermal sıvılaştırma deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin element bileşimi, üst ısıtma değerleri, enerji geri kazanımı ve enerji tüketim değerleri gösterilmiştir.

Elde edilen tüm ürünlerin yüzde karbon içeriği, hammaddenin karbon içeriğinden daha yüksektir ve aynı zamanda ürünlerin oksijen içeriği, hammaddeye göre çok daha düşüktür.

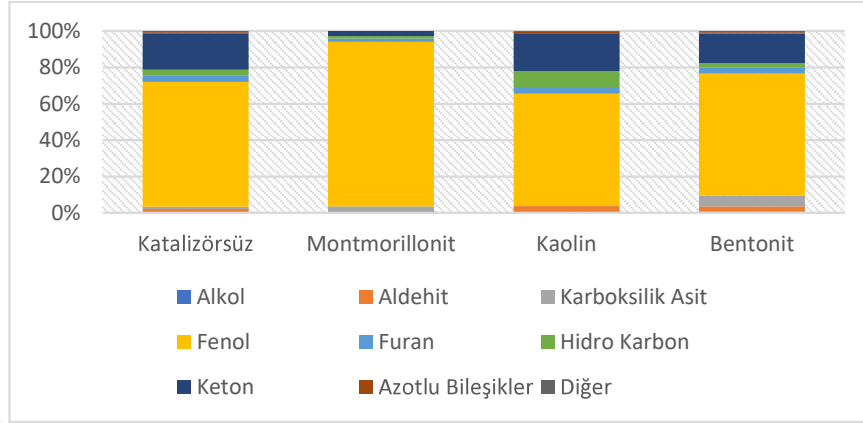
Hammadde için O/C oranı 0,71 iken, katalizörsüz ve kil katalizör varlığında elde edilen ürünlerin O/C oranlarının daha düşük olduğu görülmektedir. Bu, hidrotermal işlemin oksijeni uzaklaştırdığını ve daha yüksek ısıtma değerini arttırdığını gösterir.

Tablo 4.3. Kil katalizörlerinin elementel içeriği

		Elementel İçerikler (%)				ÜİD,			Toplam Biyoyağ		
		% C	% H	% N	% O	H/C	O/C	(MJ/Kg)	ÜİD(ort.)	ER (%)	ECR
Zeytin											
Pirinası		44,55	7,18	2,09	41,96	1,93	0,71	17,82	19,92	-	-
Saf su	Hafif Biyoyağ	62,40	7,49	1,26	28,86	1,44	0,35	26,63	28,75	38,59	1,02
	Ağır Biyoyağ	64,95	8,19	1,27	25,60	1,51	0,30	29,08			
MMT	Hafif Biyoyağ	63,42	7,37	0,3	28,92	1,39	0,34	26,79	36,13	57,9	0,74
	Ağır Biyoyağ	74,64	10,5	<0,01	14,86	1,69	0,15	37,57			
Kaolin	Hafif Biyoyağ	63,57	6,85	0,28	29,3	1,29	0,35	26,04	30,4	45,87	0,94
	Ağır Biyoyağ	68,82	8,32	<0,01	22,86	1,45	0,25	31,06			
Bentonit	Hafif Biyoyağ	63,95	7,13	0,15	28,77	1,34	0,34	26,66	35,24	53,83	0,79
	Ağır Biyoyağ	71,43	10,57	<0,01	18	1,78	0,19	36,02			

Ayrıca saf su, montmorillonit, kaolin, bentonit toplam bio-yağ daha yüksek ısı değerleri 28.75 (MJ/Kg), 36.13 (MJ/Kg), 30.40 (MJ/Kg), 35.24 (MJ/Kg); kil katalizörleri saf sudan daha yüksek bir ısı değere sahiptir. Tabloda verilen H/C oranlarının hammaddeye göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu da biyoyağlardaki aromatik bileşiklerin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Montmorillonit, kaolin ve bentonit kil katalizörleri ile enerji geri kazanım (ER) değeri %45-58 arasında olduğu görülmüştür, bu da saf sudan (%38.59) önemli ölçüde daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu, başlangıç besleme stoğunun ısı içeriğinin yarısından fazlasının hammadde kaldığı anlamına gelmektedir. Biyoyağın ECR değerleri, tüm biyoyağların pozitif bir enerji dengesine (0,7-0,94) sahip olduğunu göstermektedir. Saf su kullanan biyo-yağların ECR'si 1,02 iken, katalizör kullanan biyoyağlar, daha yüksek verimleri ve üst ısı değerleri nedeniyle 0,74, 0,94 ve 0,79 gibi daha düşük bir enerji tüketim oranına sahiptir. Bu sonuçlar, enerji geri kazanımının sonucu ile iyi bir uyum içindedir ve katalizörlerin enerji geri kazanımı üzerinde faydalı bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

GC-MS analizi, biyolojik ham maddenin esas olarak fenoller, ketonlar ve alkenlerden oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.8’de mmt, kaolin ve bentonit varlığında yapılan deneylerin hafif biyoyağ GC sonuçları verilmiştir. Bu katalizörlerinin varlığında bazı yeni keton ve fenol gözlenmektedir. Ayrıca, bazı fenollerin miktarı değişmiştir.



Şekil 4.8. Montmorillonit, kaolin ve bentonit varlığındaki deneylerin hafif biyoyağ GC sonuçları

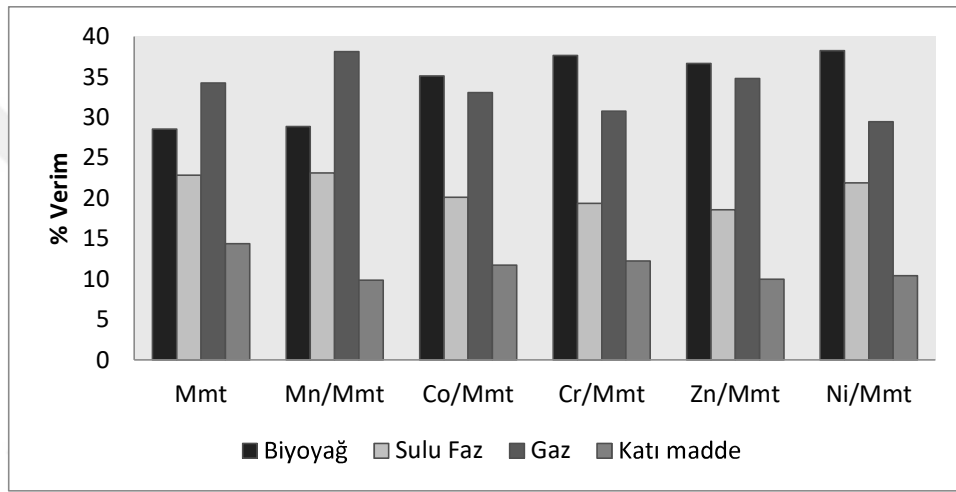
Tablo 4.4’de mmt, kaolin ve bentonit varlığında yapılan deneylerin ağır biyoyağ GC sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.4. Montmorillonit, kaolin ve bentonit varlığındaki deneylerin ağır biyoyağ GC sonuçları

Bileşikler (%)	Katalizör çeşitleri			
	Katalizörsüz	Montmorillonit	Kaolin	Bentonit
11-Octadecenoic acid, methyl ester	-	2,15	-	-
13-Hexyloxacyclotridec-10-en-2-one	19,1	-	-	-
2-Methyl-Z,Z-3,13-octadecadienol	25,23	-	-	-
9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	55,66	-	-	-
9-Octadecenoic acid, methyl ester	-	-	8,63	7,32
cis-Vaccenic acid	-	78,71	51,29	36,71
Ethyl Oleate	-	-	21,83	-
Hexadecanoic acid	-	-	3,77	-
Hexadecanoic acid, ethyl ester	-	-	3,38	-
Hexadecanoic acid, methyl ester	-	1,16	2,41	-
n-Hexadecanoic acid	-	11,07	-	12,12
Oleic Acid	-	-	-	35,87
Pentadecanoic acid, ethyl ester	-	-	3,71	-
Phenol, 2,6-dimethoxy-	-	1,25	2,29	-
Phenol, 2-methoxy-	-	1,76	2,68	7,97
trans-13-Octadecenoic acid, methyl ester	-	3,89	-	-

Farklı killeri ile yapılan deneyler sonucunda en iyi verim elde ettiğimiz montmorillonit üzerine yüklenmiş metal katalizör türleri kullanılarak zeytin pirinasının hidrotermal dönüşüm üzerindeki katalitik etkisi detaylı olarak incelenmiştir.

Şekil 4.9'de kil üzerine yüklenmiş metal katalizörlerin (Mmt, Mn/Mmt, Co/Mmt, Cr/Mmt, Zn/Mmt, Ni/Mmt) varlığında katalizörlü ve katalizörsüz olarak 300°C'de 30 dk reaksiyon süresi ile su ortamında elde edilen ürünlerin dağılımı gösterilmiştir. Sıvılaştırma işlemi sonucunda oluşan ürünler biyoyağ, sulu faz, gaz ve katı madde olarak sınıflandırılmıştır.



Şekil 4.9. Saf su, Mmt, Mn/MMmt, Co/Mmt, Cr/Mmt, Zn/Mmt, Ni/Mmt 300°C'de biyoyağ verimleri

Şekil 4.9. incelendiğinde katalizör varlığının ürün dağılımını önemli ölçüde etkilediği görülmektedir. Katalizör etkisine genel olarak bakıldığında, biyoyağ, sulu faz ve gaz miktarının arttığı, katı maddenin azaldığı görülmektedir.

Şekilde görüldüğü gibi saf su, montmorillonit, Mn/Mmt, Co/Mmt, Cr/Mmt, Zn/Mmt, Ni/Mmt katalizör deneylerinde sırasıyla %23.92, %28.56, %28.86, %35.11, %37.63, %36.65 ve %38.23 toplam biyoyağ verimi elde edilmiştir. Bu biyoyağlar hafif ve ağır biyoyağlar olarak iki ayrı kısımdan oluşmaktadır. Deneyler arasında Ni/Mmt katalizörü %38,23 toplam biyoyağ verimi ile en yüksek katalizör olmuştur. Katalitik denemelerle beraber hidroliz, hidrojenasyon, hidrodeoksijenasyon ve repolimerazasyon meydana gibi hidrotermal sıvılaştırma mekanizmalarında artış görülmektedir [41]. Kullanılan sıcaklık aralıklarında, katalizör kullanılmadığında da biyokütlenin depolimerizasyonu reaksiyonları görülmektedir. Bu hidrotermal sıvılaştırma işleminde Ni, biyokütle depolimerizasyonundan üretilen hidrojeni kullanan hidrojenasyon

katalizörü görevi görür. Hidrojenlenmiş bileşikler daha karardır ve yeniden birleşme eğilimi oluşturlar [42].

Tablo 4.5’de pirinin elementel bileşimi, daha yüksek ısı değeri; saf su, montmorillonit, Mmt, Mn/Mmt, Co/Mmt, Cr/ Mmt, Zn/ Mmt, Ni/ Mmt varlığında 300°C’de gerçekleştirilen hidrotermal sıvılaştırma deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin element bileşimi, üst ısıtma değerleri, enerji geri kazanımı ve enerji tüketim değerleri gösterilmiştir.

Elde edilen tüm ürünlerin yüzde karbon içeriği, hammaddenin karbon içeriğinden daha yüksektir ve aynı zamanda ürünlerin oksijen içeriği, hammaddeye göre çok daha düşüktür. Hammadde için O/C oranı 0,71 iken, katalizörsüz ve metal katalizörler varlığında elde edilen ürünlerin O/C oranlarının daha düşük olduğu görülmektedir. Bu, hidrotermal işlemin oksijeni uzaklaştırdığını ve daha yüksek ısıtma değerini arttırdığını göstermektedir.

Ayrıca saf su, montmorillonit, Mmt, Mn/Mmt, Co/Mmt, Cr/ Mmt, Zn/ Mmt, Ni/ Mmt toplam biyoyağ daha yüksek ısı değerleri 28.75 (MJ/Kg), 36.13 (MJ/Kg), 31.56 (MJ/Kg), 30.64 (MJ/Kg) 31.73 (MJ/Kg), 31.73 (MJ/Kg), 32.82 (MJ/Kg); kil katalizörleri saf sudan daha yüksek bir ısı değere sahiptir. Tabloda verilen H/C oranlarının hammaddeye göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu da biyoyağlardaki aromatik bileşiklerin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Mn/Mmt, Cr/Mmt, Co/Mmt, Zn/Mmt, Ni/Mmt katalizörleri ile enerji geri kazanımının değeri %51-71 arasında, bu da Mmt’den (%57.9) önemli ölçüde daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu, başlangıç besleme stoğunun ısı içeriğinin diğer ürünlerde kaldığı anlamına gelmektedir.

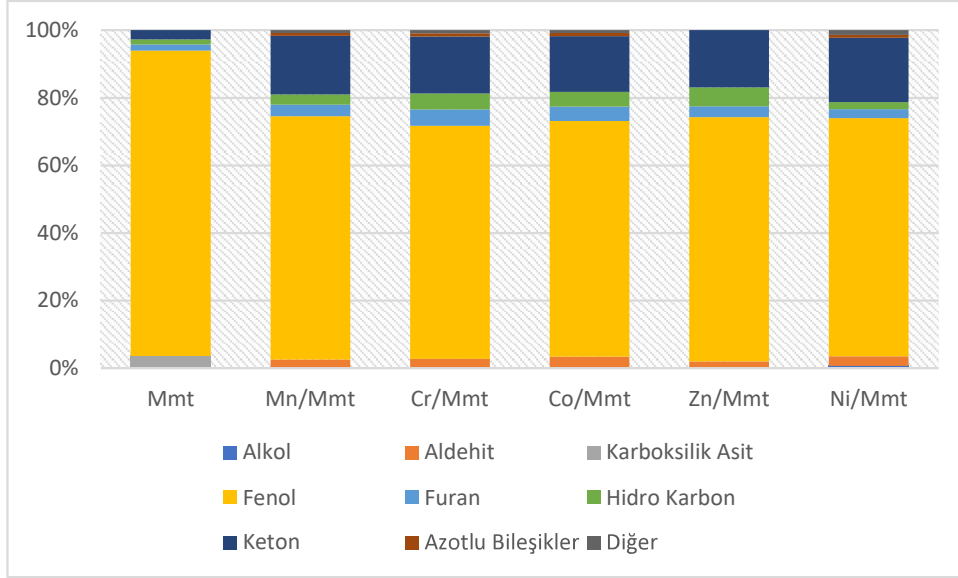
Biyoyağın ECR değerleri Tablo 5’de gösterilmiştir. Sonuçlar, tüm biyoyağların pozitif bir enerji dengesine (0,61-0,84) sahip olduğunu göstermektedir. Saf su kullanan biyoyağların ECR’si 1,02 iken, katalizör kullanan biyoyağlar, daha yüksek verimleri ve HHV’leri nedeniyle 0,61, 0,64 ve 0,66 gibi daha düşük bir enerji tüketim oranına sahiptir. Bu, enerji geri kazanımının sonucu ile iyi bir uyum içindedir. Bu sonuçlar, katalizörlerin enerji geri kazanımı üzerinde faydalı bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.5. *Saf su, MMT, Mn/MMT, Co/MMT, Cr/MMT, Zn/MMT, Ni/MMT elementel içeriği*

<i>Elementel içerik (%)</i>	<i>ÜİD</i>	<i>Toplam Biyoyağ</i>
-----------------------------	------------	-----------------------

		% C	% H	% N	% O	H/C	O/C	(MJ/Kg)	ÜİD(ort)	ER (%)	ECR
Zeytin											
pirinası		44,55	7,18	2,09	41,96	1,93	0,71	17,82	19,92	-	-
Katalizörsüz	Hafif B.	62,40	7,49	1,26	28,86	1,44	0,35	26,63	28,75	38,59	1,02
	Ağır B.	64,95	8,19	1,27	25,60	1,51	0,30	29,08			
Mmt	Hafif B.	63,42	7,37	0,3	28,92	1,39	0,34	26,79	36,13	57,9	0,74
	Ağır B.	74,64	10,5	<0,001	14,86	1,69	0,15	37,57			
Mn/Mmt	Hafif B.	61,80	6,59	0,44	31,17	1,28	0,38	24,73	31,56	51,12	0,84
	Ağır B.	71,83	8,37	0,28	19,52	1,40	0,20	32,75			
Co/Mmt	Hafif B.	63,82	7,03	0,75	28,41	1,32	0,33	26,53	30,64	60,38	0,71
	Ağır B.	69,61	8,08	0,27	22,04	1,39	0,24	31,12			
Cr/Mmt	Hafif B.	63,01	7,21	0,54	29,25	1,37	0,35	26,37	31,73	67,01	0,64
	Ağır B.	69,41	8,89	0,32	21,38	1,54	0,23	32,33			
Zn/Mmt	Hafif B.	64,35	6,86	0,53	28,26	1,28	0,33	26,50	31,73	65,24	0,66
	Ağır B.	69,96	8,69	0,57	20,79	1,49	0,22	32,35			
Ni/Mmt	Hafif B.	64,53	7,02	0,42	28,03	1,31	0,33	26,84	32,82	70,47	0,61
	Ağır B.	70,52	9,32	<0,001	20,16	1,59	0,21	33,55			

GC-MS analizi, biyolojik ham maddenin esas olarak fenoller, ketonlar ve alkenlerden oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.10 ve tablo 4.6'da mmt, kaolin ve bentonit varlığında yapılan deneylerin hafif ve ağır biyayağ GC sonuçları verilmiştir. Bu katalizörlerinin varlığında bazı yeni keton ve fenol gözlenmektedir. Ayrıca, bazı fenollerin miktarı değişir.



Şekil 4.10. Katalizörlerin hafif biyoyağ GC sonuçları

Farklı kategorilerdeki GC-MS bileşiklerinin oluşumu, çeşitli reaksiyon mekanizmalarını yani biyokütlenin polimerizasyonu ve ayrışması sırasında oksidasyon, değiştirme, hidrojenasyon vb. farklılıklarından kaynaklanmaktadır. Katalizörler aromatisasyon, parçalama, dekarboksilasyon reaksiyon yolu yoluyla aromatikler ve alifatik hidrokarbon gibi birçok bileşik oluşumu gerçekleştirdiler. Tüm reaksiyonlarda, ara bileşiklerin yeniden düzenlenmesiyle oksidasyon ve yoğunlaşma reaksiyonu yoluyla oksijenli bileşiklerin oluşumunu gösterdi. Oksijenli bileşiklere sahip biyoyağlar, düşük enerji verimliliği göstermiştir. Bunlar arasında aromatik-alifatik hidrokarbonlar, alkoller, fenoller ve furanlar biyoyağa üretimi için istenen katma değeri yüksek kimyasallar olarak kabul edilmektedir. Öte yandan, asitler aşındırıcılığından nedeniyle biyoyağ içerisinde istenmezler. Eterler, esterler ve genel olarak oksijenatlar da biyoyağın ısı değerini azalttıkları için istenmez. [41,43].

Fenollerin su çözücüsü ortamında indirgenmesi, metoksi fonksiyonel bileşiklerin, kritik altı sudan üretilen H^+ ve OH^- tarafından hızlandırılan radikal reaksiyon ve nükleofilik değiştirme yoluyla hidroksil fenollere dönüştürülmesinden kaynaklanmaktadır [44]. Ketonların oluşumu genellikle lignoselülozda polisakkaritlerin hidrolizi, dehidrasyonu ve dönüşümü ile ilişkilendirilmiştir [24].

Tablo 4.6. *Katalizörlerin ağır biyoyağ GC sonuçları*

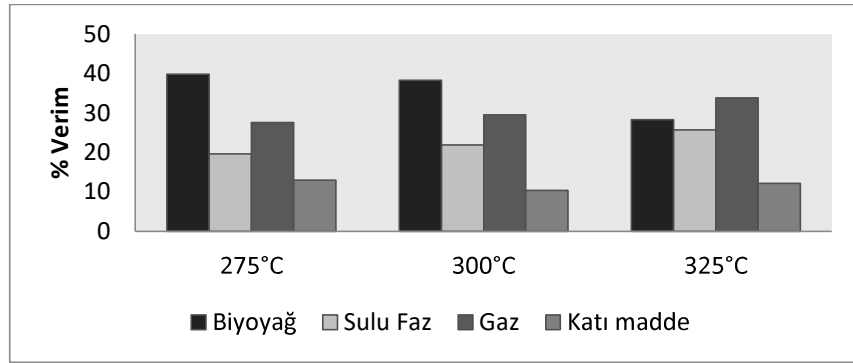
Bileşikler (%)	Katalizör Çeşitleri				
	Mn/Mmt	Cr/Mmt	Co/Mmt	Zn/Mmt	Ni/Mmt
10-Octadecenoic acid, methyl ester	-	3,28	-	-	-
2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	-	-	2,37	-	-
7-Hexadecenoic acid, methyl ester	-	-	-	-	7,3
9-Octadecenoic acid	-	4,56	42,08	42,78	-
9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	4,76	0,93	2,64	6,86	-
9-Octadecenoic acid, methyl ester	-	-	-	37,1	-
cis-Vaccenic acid	39,85	73,36	7,35	-	65,75
Ethyl 9-hexadecenoate	11,14	-	-	-	-
Ethyl Oleate	14,08	-	-	-	-
Hexadecanoic acid	-	9,74	-	10,14	13,09
Hexadecanoic acid, ethyl ester	4,27	0,97	-	-	-
Hexadecanoic acid, methyl ester	2,37	1,54	1,27	3,11	2,98
n-Hexadecanoic acid	6,59	-	10,97	-	-
Octadecanoic acid, methyl ester	5,98	2,43	-	-	-
Phenol, 2,6-dimethoxy-	4,52	1,23	-	-	4,89
Phenol, 2-methoxy-	6,43	1,95	2,41	-	5,98
trans-13-Octadecenoic acid	-	-	30,9	-	-

Metal katalizör ile yapılan deneylerde en yüksek verim alınan montmorillonit kilinin üzerine nikel yüklenmiş katalizörü (Ni/ Mmt) kullanılarak sıcaklık, katalizör miktarı, reaksiyon süresi, katı-sıvı oranı gibi farklı parametrelerde zeytin pirinasının hidrotermal dönüşüm üzerindeki katalitik etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Hidrotermal sıvılaştırma işlemi sonucunda oluşan ürünler biyoyağ, sulu faz, gaz ve katı madde olarak sınıflandırılmıştır. Zeytin pirinasının hidrotermal dönüşümünde, Ni/Mmt katalizörü kullanılarak 275°C, 300°C, 325°C sıcaklıklarda diğer parametreler sabit tutulup deneyler yapılmıştır.

Ağırlıkça en yüksek biyoyağ verimi 275°C’de %39,82 olarak belirlenmiştir. Genel olarak sıcaklık 275°C’den 325°C’ye dereceye çıkarıldığında biyoyağ veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. En düşük biyoyağ verimi 325 derecede %28,40 olarak belirlenmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte gaz ürün veriminin arttığı gözlemlenmiştir.

Kullanılan sıcaklık, bağ ayrışması için aktivasyon enerjilerinden yeterince yüksek olduğunda, geniş bir depolimerizasyon biyokütlesi meydana gelecektir. Hidroliz, parçalanma ve repolimerizasyon reaksiyonları arasındaki rekabet, sıvılaştırmanın ilk aşamalarında etkili olur. Repolimerazasyon daha sonraki aşamalarda aktif hale gelir ve katı oluşumuna yol açar. Orta sıcaklıklar genellikle daha yüksek miktarlarda biyoyağ

verir. Yapılan çalışmalarda da belirli sıcaklık aralıklarında benzerlik göstermektedir [36,39,41].



Şekil 4.11. 275°C, 300°C, 325°C sıcaklıklardaki verim

Tablo 4.7’de Ni/ Mmt katalizörünün varlığında 275°C, 300°C, 325°C’de gerçekleştirilen hidrotermal sıvılaştırma deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin element bileşimi, üst ısıtma değerleri, enerji geri kazanımı ve enerji tüketim değerleri gösterilmiştir.

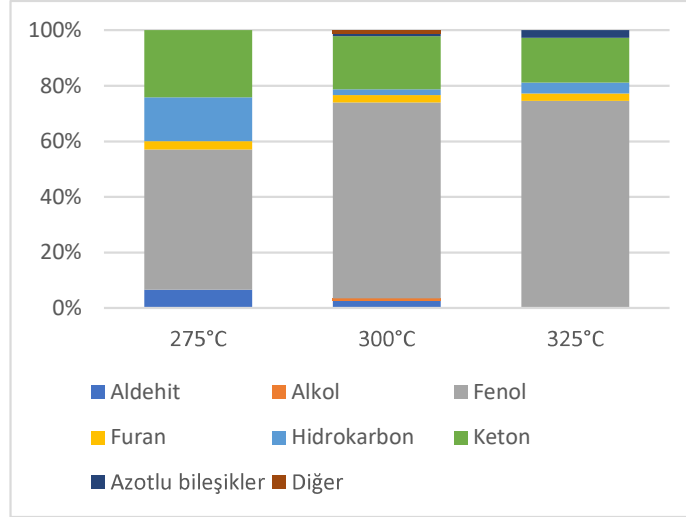
Ayrıca Üst Isıl Değerler 275°C (32,82 MJ/Kg), 300°C (29,46 MJ/Kg), 325°C (27,07 MJ/Kg) olarak bulunmuştur.

Tablo 4.7. 275°C, 300°C, 325°C sıcaklıklarında yapılan deneylerin elementel içeriği

		<i>Elementel İçerikler (%)</i>						<i>ÜİD,</i>	<i>Toplam Biyoyağ</i>		
<i>Sıcaklık</i>		<i>% C</i>	<i>% H</i>	<i>% N</i>	<i>% O</i>	<i>H/C</i>	<i>O/C</i>	<i>(MJ/Kg)</i>	<i>ÜİD(ort.)</i>	<i>ER (%)</i>	<i>ECR</i>
275°	Hafif B.	64,53	7,02	0,42	28,03	1,31	0,33	26,84	32,82	70,47	0,61
	Ağır B.	70,52	9,32	<0,01	20,16	1,59	0,21	33,55			
300°	Hafif B.	54,60	6,77	1,38	37,25	1,49	0,51	21,47	29,46	65,83	0,65
	Ağır B.	67,02	8,47	1,39	23,13	1,52	0,26	30,62			
325°	Hafif B.	49,96	5,86	1,00	43,19	1,41	0,65	17,54	27,07	42,98	1,01
	Ağır B.	67,77	7,13	0,98	24,12	1,26	0,27	28,79			

275°C, 300°C, 325°C sıcaklıklarda yapılan deneylerde enerji geri kazanımının değeri (ER) %42-71 arasında olduğu görülmüştür. ECR değerleri ise (0,65-1,01) arasında değişmiştir.

GC-MS analizi, biyoyağın esas olarak fenoller, ketonlar ve alkenlerden oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.12’de farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerin hafif biyoyağ GC sonuçları verilmiştir. Bu katalizörlerinin varlığında bazı yeni keton ve fenol gözlenmektedir. Ayrıca, bazı fenollerin miktarı değişir.



Şekil 4.12. 275°C, 300°C, 325°C sıcaklıklardaki hafif biyoyağ GC sonuçları

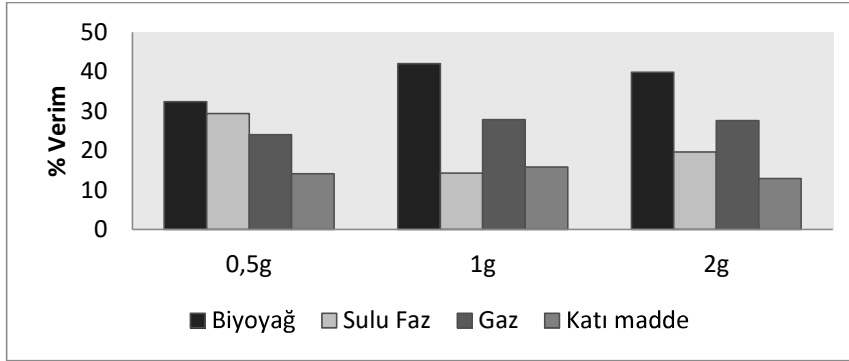
Tablo 4.8’de farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerin ağır biyoyağ GC sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.8. 275°C, 300°C, 325°C sıcaklıklardaki hafif biyoyağ GC sonuçları

Bileşikler (%)	Sıcaklık		
	275°C	300°C	325°C
10-Octadecenoic acid, methyl ester	-	-	5,1
7-Hexadecenoic acid, methyl ester	-	7,3	-
8-Octadecenoic acid, methyl ester	7,2	-	-
9-Octadecenoic acid	26,15	-	-
9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	-	-	6,49
cis-Vaccenic acid	47,79	65,12	34,37
Hexadecanoic acid	13,65	13,09	14,71
Hexadecanoic acid, methyl ester	-	2,98	2,6
N-ethyl-1,3-dithioisindoline	5,2	-	-
Oleic acid	-	-	26,07
Phenol, 2,6-dimethoxy-	-	4,89	4,03
Phenol, 2-methoxy-	-	6,62	6,62

Farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda en iyi verim alınan 275°C koşullarında katalizör miktarı deneylerine devam edilmiştir. Zeytin pirinasının hidrotermal dönüşümünde, Ni/Mmt katalizörü kullanılarak 0,5g, 1g, 2g gibi farklı katalizör miktarlarında deneyler yapılmıştır. Şekil 4.13’de en yüksek biyoyağ verimi 1g katalizör kullanımında ağırlıkça %42,01 iken, en düşük biyoyağ verimi 0,5g katalizör için ağırlıkça %32,37 olarak belirtilmiştir. 0,5g katalizör kullanımında sulu ürün verimi

ağırlıkça %29,41 olarak en yüksek sulu ürün olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda da belirli sıcaklık aralıklarında benzerlik göstermektedir [45].



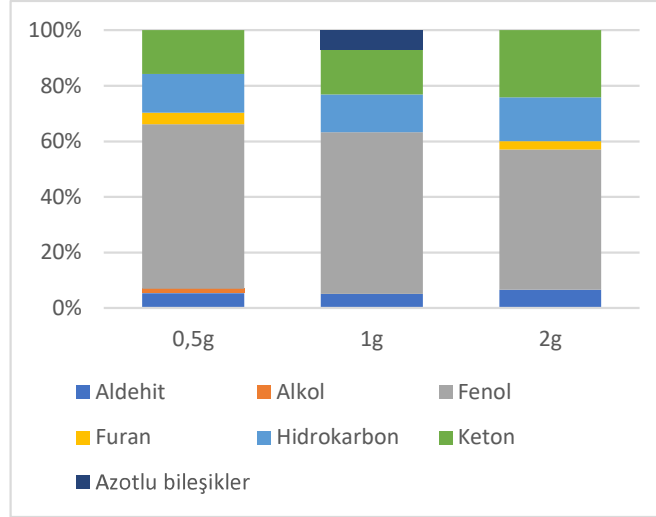
Şekil 4.13. 0,5g, 1g, 2g katalizör kullanımında verim grafiği

Tablo 4.9’de Ni/ Mmt katalizörünün varlığında 0,5g, 1g, 2g katalizör kullanılarak gerçekleştirilen hidrotermal sıvılaştırma deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin element bileşimi, üst ısıtma değerleri, enerji geri kazanımı ve enerji tüketim değerleri gösterilmiştir. Ayrıca 0,5g (25,86 MJ/Kg), 1g (29,98 MJ/Kg), 2g (29,46 MJ/Kg) ısıtma değerlerine sahiptir. 0,5g, 1g, 2g’da katalizör miktarında yapılan deneylerde enerji geri kazanımının değeri %47-71 arasındadır. ECR değerleri ise (0,61-0,91) arasında olduğu hesaplanmıştır.

Tablo 4.9. Katalizör miktarı elementel içerik

Katalizör Miktarı		Elementel İçerikler (%)					ÜİD, (MJ/Kg)	Toplam Biyoyağ			
		% C	% H	% N	% O ^a	H/C		O/C	ÜİD(ort.)	ER (%)	ECR
0,5g	Hafif B.	46,27	5,83	1,14	46,77	1,51	0,76	15,61	25,86	46,97	0,91
	Ağır B.	63,49	7,61	0,87	28,03	1,44	0,33	27,32			
1g	Hafif B.	54,24	6,62	1,33	37,81	1,46	0,52	21,04	29,98	70,64	0,61
	Ağır B.	68,04	8,57	1,17	22,22	1,51	0,24	31,28			
2g	Hafif B.	54,60	6,77	1,38	37,25	1,49	0,51	21,47	29,46	65,83	0,65
	Ağır B.	67,02	8,47	1,39	23,13	1,52	0,26	30,62			

GC-MS analizi, biyolojik ham maddenin esas olarak fenoller, ketonlar ve alkenlerden oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.14’de Mmt, kaolin ve bentonit varlığında yapılan deneylerin hafif biyoyağ GC sonuçları verilmiştir. Bu katalizörlerinin varlığında bazı yeni keton ve fenol gözlenmektedir. Ayrıca, bazı fenollerin miktarı değişir.



Şekil 4.14. 0,5g, 1g, 2g katalizör kullanımında hafif biyoyağ GC sonuçları

Tablo 4.10'de mmt, kaolin ve bentonit varlığında yapılan deneylerin ağır biyoyağ GC sonuçları gösterilmiştir.

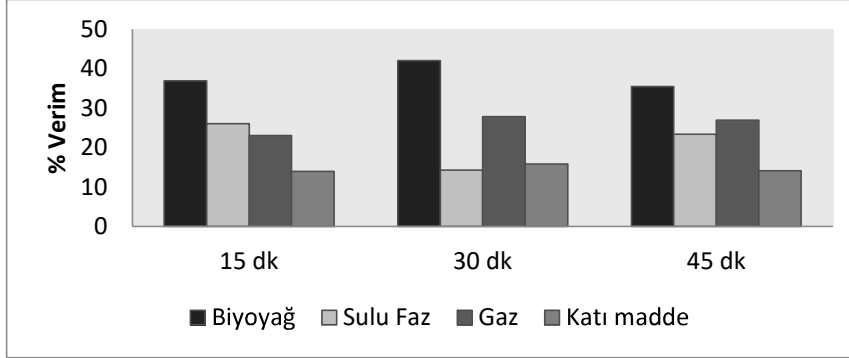
Tablo 4.10. 0,5g, 1g, 2g katalizör kullanımında ağır biyoyağ GC sonuçları

Bileşikler (%)	Katalizör Miktarı		
	0,5g	1g	2g
7-Hexadecenoic acid, methyl ester	-	2,19	-
8-Octadecenoic acid, methyl ester	-	-	7,2
9-Octadecenoic acid	-	-	26,13
9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	2,56	5,21	-
cis-10-Heptadecenoic acid, methyl ester	1,79	-	-
cis-13-Octadecenoic acid	19,48	-	-
cis-Vaccenic acid	62,89	76,29	47,79
Hexadecanoic acid	-	14,9	13,67
Hexadecanoic acid, methyl ester	1,54	1,4	-
N-ethyl-1,3-dithioisindoline	-	-	5,2
n-Hexadecanoic acid	8,81	-	-
Phenol, 2,6-dimethoxy-	1,45	-	-
Phenol, 2-methoxy-	1,47	-	-

Farklı katalizör miktarlarında yapılan deneyler sonucunda en iyi verim alınan 1g katalizör koşullarında reaksiyon süresi deneylerine devam edilmiştir. Zeytin pirinasının hidrotermal dönüşümünde, Ni/Mmt katalizörü kullanılarak 15dk, 30dk, 45 dk. reaksiyon sürelerinde diğer parametreler sabit tutulup deneyler yapılmıştır.

Şekil 4.15 en düşük biyoyağ verimi 45 dakikalık reaksiyon süresinde ağırlıkça %35,45 iken, en yüksek biyoyağ verimi 30 dakika için ağırlıkça %42,01 olarak belirlenmiştir. 15

dakikalık ve 45 dakikalık reaksiyon sürelerinde sulu ürün ve gaz üründe artış gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalarda da belirli sıcaklık aralıklarında benzerlik göstermektedir. [36,39].



Şekil 4.15. 15dk, 30dk, 45 dk reaksiyon sürelerinde verim

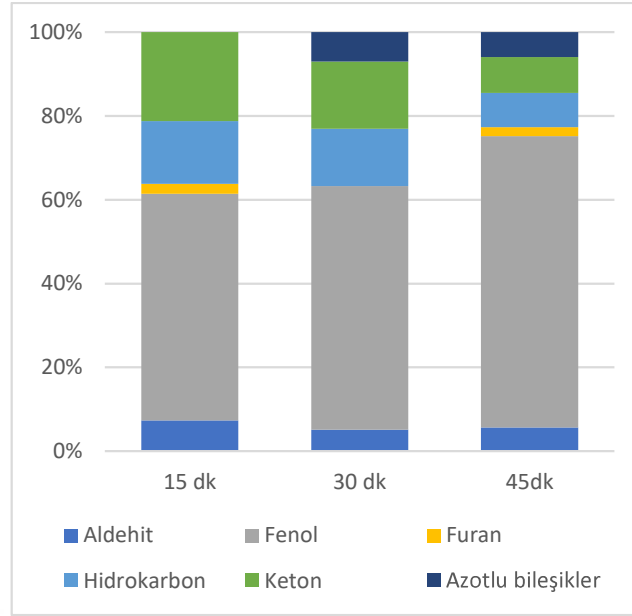
Tablo 4.11’de Ni/Mmt katalizörünün 15dk, 30dk, 45dk’de gerçekleştirilen hidrotermal sıvılaştırma deney ürünlerinin elementi içeriği, üst ısıl değerleri değerleri gösterilmiştir. Üst ısıl değerleri 26,94-29,98 MJ/Kg arasında bulunmuştur.

Tablo 4.11. Reaksiyon süresi elementel analiz sonuçları

Reaksiyon süresi		Elementel İçerikler (%)						ÜİD, (MJ/Kg)	Toplam Biyoyağ		
		% C	%H	% N	% O ^a	H/C ^b	O/C ^b		ÜİD (ort.)	ER (%)	ECR
15dk	Hafif B.	50,29	6,07	1,15	42,48	1,45	0,63	18,09	26,94	55,69	0,77
	Ağır B.	64,39	7,85	0,76	26,99	1,46	0,31	28,16			
30dk	Hafif B.	54,24	6,62	1,33	37,81	1,46	0,52	21,04	29,98	70,64	0,61
	Ağır B.	68,04	8,57	1,17	22,22	1,51	0,24	31,28			
45dk	Hafif B.	51,95	6,34	1,33	40,38	1,46	0,58	19,40	27,77	55,22	0,78
	Ağır B.	64,60	8,03	0,87	26,49	1,49	0,31	28,58			

15dk, 30dk, 45dk reaksiyon sürelerinde yapılan deneylerde enerji geri kazanımını %55-71 arasındadır. ECR değerleri ise (0,61-0,78) arasında olduğu bulunmuştur.

GC-MS analizi, biyoyağın esas olarak fenoller, ketonlar ve alkenlerden oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.16’de reaksiyon sürelerinde yapılan deneylerin hafif biyoyağ GC sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.16. 15dk, 30dk, 45 dk reaksiyon sürelerinde hafif biyoyağ GC sonuçları

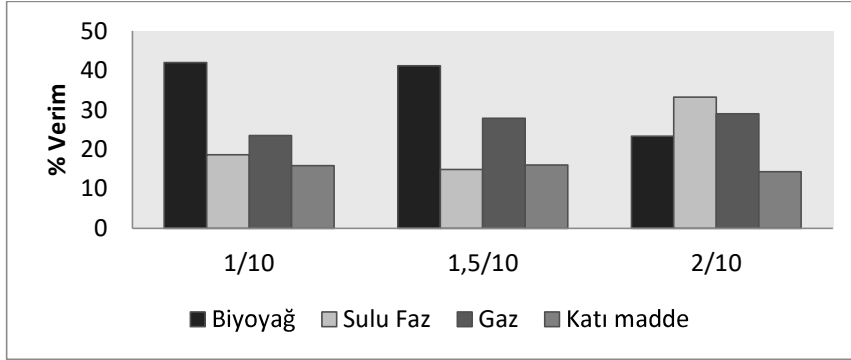
Tablo 4.12’de reaksiyon sürelerinde yapılan deneylerin ağır biyoyağ GC sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.12. 15dk, 30dk, 45 dk reaksiyon sürelerinde ağır biyoyağ GC sonuçları

Bileşikler (%)	Reaksiyon Süresi		
	15dk	30dk	45dk
7-Hexadecenoic acid, methyl ester	-	2,19	-
9-Octadecenoic acid	-	-	6,81
9-Octadecenoic acid (Z)-	57,79	-	-
9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	9,81	8,27	-
cis-Vaccenic acid	20,68	76,29	29,87
Hexadecanoic acid	-	11,84	-
Hexadecanoic acid, methyl ester	-	1,4	-
n-Hexadecanoic acid	11,71	-	13,83
trans-13-Octadecenoic acid	-	-	49,48

Farklı reaksiyon sürelerinde yapılan deneyler sonucunda en iyi verim alınan 30 dk koşullarında katı-sıvı miktarı deneylerine devam edilmiştir. Ni/Mmt katalizörü kullanılarak 1/10, 1,5/10, 2/10 gibi katı-sıvı oranlarında deneyler yapılmıştır. Katı-sıvı oranı 1,5/10’a çıkarıldığında biyoyağ verimi %41,16’ya düşmüş, gaz ürün verimi %23,52’den %27,92’e artış göstermiştir. Katı-sıvı oranı 2/10’a çıktığında ise biyoyağ verimi %23,36’ya düşmüş, sulu faz ürün verimi %33,24’e, gaz ürün verimi %29,04’e

çıkıştır. Yapılan tüm parametre çalışmalarında en yüksek verim; 275 derece 1 gram katalizör, 30 dk reaksiyon süresi, 1/10 katı-sıvı oranında %42,01 olarak görülmüştür.



Şekil 4.17. 20g/200g, 30g/200g, 40g/200g katı-sıvı oranlarında verim

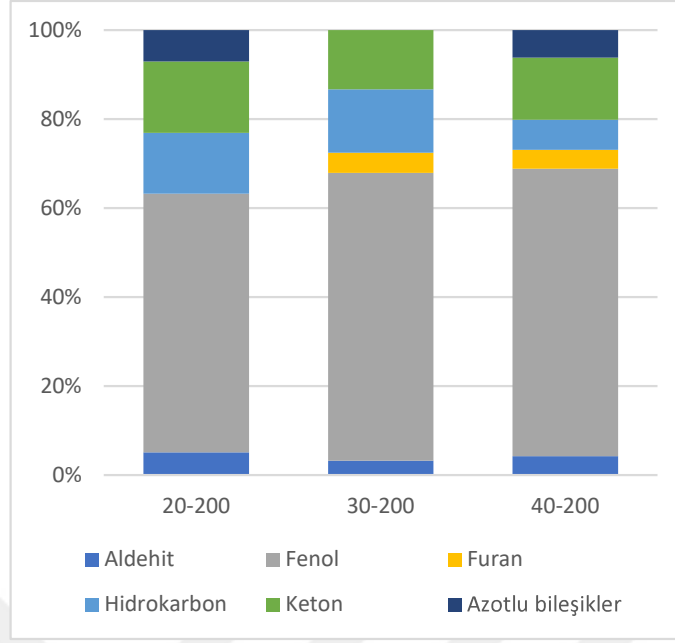
Tablo 4.13’de Ni/ Mmt katalizörünün varlığında farklı katı/sıvı oranlarında gerçekleştirilen hidrotermal sıvılaştırma deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin element bileşimi, üst ısı değerleri, enerji geri kazanımı ve enerji tüketim değerleri gösterilmiştir.

Üst ısı değerleri 26,94 MJ/Kg-29,98 MJ/Kg arasında değişmiştir. Farklı katı/sıvı miktarlarında yapılan deneylerde enerji geri kazanımının değeri %41-71 arasındadır. ECR değerleri ise (0,61-1,13) arasında olduğu bulunmuştur.

Tablo 4.13. 1/10, 1,5/10, 2/10 katı-sıvı oranlarında yapılan deneylerin elementel analiz sonuçları

Katı/Sıvı Miktarı		Elementel İçerikler (%)						ÜİD, (MJ/Kg)	Toplam Biyoyağ		
		% C	% H	% N	% O ^a	H/C ^b	O/C ^b		ÜİD(ort.)	ER (%)	ECR
20/200	Hafif B.	54,24	6,62	1,33	37,81	1,46	0,52	21,04	29,98	70,64	0,61
	Ağır B.	68,04	8,57	1,17	22,22	1,51	0,24	31,28			
30/200	Hafif B.	48,91	6,35	1,29	43,46	1,56	0,67	17,84	27,24	66,97	0,64
	Ağır B.	67,24	7,40	0,87	24,49	1,32	0,27	28,93			
40/200	Hafif B.	50,24	6,29	1,51	41,95	1,50	0,63	18,48	29,01	41,92	1,13
	Ağır B.	68,95	7,61	1,04	22,41	1,32	0,24	30,16			

GC-MS analizi, biyolojik ham maddenin esas olarak fenoller, ketonlar ve alkenlerden oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.18’de farklı katı/sıvı oranlarında yapılan deneylerin hafif biyoyağ GC sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.18. 1/10, 1,5/10, 2/10 katı-sıvı oranlarında hafif biyoyağ GC sonuçları

Tablo 4.14’de farklı katı/sıvı oranlarında yapılan deneylerin ağır biyoyağ GC sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.14. 1/10, 1,5/10, 2/10 katı-sıvı oranlarında hafif biyoyağ GC sonuçları

Bileşikler (%)	Katı/sıvı Oranı		
	20/200	30/200	40/200
7-Hexadecenoic acid, methyl ester	4,19	-	-
9-Hexadecenoic acid, methyl ester	-	8,98	-
9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	6,27	-	-
cis-Vaccenic acid	76,29	21,19	-
Hexadecanoic acid	11,84	-	-
Hexadecanoic acid, methyl ester	1,4	-	-
n-Hexadecanoic acid	-	12,98	-
Oleic Acid	-	-	100
trans-13-Octadecenoic acid	-	56,84	-

5. SONUÇ, DEĞERLENDİRME VE ÖNERİ

Bu çalışmada, zeytin pirina biyokütlesinin kritik altı su koşullarında katalizörlü ve katalizörsün olarak çeşitli parametrelerde hidrotermal sıvılaştırılması ele alınmıştır. Hammadde olarak kullanılan zeytin pirinasına TGA elementel analiz, lignin, selüloz, hemiselüloz miktarı, kül miktarı, nem miktarı analizleri uygulanmıştır. Sentezlenen katalizör için XRD, XRF, BET, SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Deneyler sonucu elde edilen biyoyağ GC-MS, elementel analizleri ile karakterize edilmiştir. Yapılan denemelerde katalizör olarak montmorillonit, kaolin ve bentonit kil çeşitlerinin etkisini 300°C 2g katalizör 1/10 katı/sıvı oranı 30 dk reaksiyon süresinde incelenmiştir. Sonrasında en iyi verim alınan montmorillonit kilinin üzerine sütunlama yöntemi ile sentezlenen 5 farklı metalin (mangan, krom, kobalt, çinko, nikel) aynı koşullardaki etkisi incelenmiştir. Son olarak en iyi verim aldığımız metal katalizörün sıcaklık, katalizör miktarı, reaksiyon süresi, katı/sıvı miktarı parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

Montmorillonit, bentonit ve kaolin katalizörlerinin varlığında yapılan denemelerde ürün olarak elde ettiğimiz biyoyağların verimine kil katalizörlerin etkisi incelenmiştir. Katalizör kullanılmadan yapılan deneyde biyoyağ verimi %23,92 olarak hesaplanmıştır. Daha sonrasında yapılan katalizörlü denemelerde biyoyağ verimi montmorillonit için %28,56, bentonit için %27,22, kaolin için ise %26,89 olarak hesaplanmıştır. Kullanılan kil katalizörlerin biyoyağ verimini arttırdığı görülmüştür.

İlk aşamada yapılan çalışmada %28,56 ile en yüksek verim alınan montmorillonit kili üzerine mangan, krom, kobalt, çinko ve nikel metalleri ayrı ayrı sentezlenmiştir. Sentezlenen metal katalizörleri kullanılarak yapılan denemelerde ürün olarak elde ettiğimiz biyoyağların verimine metal katalizörlerin etkisi incelenmiştir. Yapılan katalizörlü denemelerde biyoyağ verimi Mn/Mmt için %28,86, Cr/Mmt için %37,63, Co/Mmt için %35,11, Zn/Mmt için %36,65 ve Ni/Mmt için %38,23 olarak hesaplanmıştır. Kullanılan montmorillonit üzerine sentezlenmiş metal katalizörlerin biyoyağ verimini arttırdığı görülmüştür.

İkinci aşamada yapılan çalışmada %38,23 ile en yüksek verim alınan Ni/Mmt katalizörü ile sıcaklık, katalizör miktarı, reaksiyon süresi ve katı/sıvı oranı parametrelerinin biyoyağ üzerine verimi incelenmiştir. 300°C 2g katalizör 1/10 katı/sıvı oranı 30 dk reaksiyon süresinde yapılan Ni/Mmt deneyine ek olarak diğer parametreler sabit tutulup 275°C ve 325°C sıcaklıklarında deneyler yapılmıştır. Yapılan deneylerde 275°C sıcaklığında verim %39,82 olarak, 325°C sıcaklığında verim %28,99 olarak

hesaplanmıştır. Sonraki parametre denemeleri için en yüksek verim alınan 275°C sıcaklığı sabit tutulup devam edilmiştir. İkinci parametre denemeleri için daha önce yapılan 275°C 2g katalizör 20g/200g katı/sıvı oranı 30 dk reaksiyon süresi deneyine ek olarak 0,5g ve 1g katalizör miktarları denemeleri yapılmıştır. Yapılan deneylerde 0,5g katalizör miktarında verim %32,37 olarak, 1g katalizör miktarında verim %42,01 olarak hesaplanmıştır. Sonraki parametre denemeleri için en yüksek verim alınan 1g katalizör miktarı sabit tutulup devam edilmiştir. Üçüncü parametre denemeleri için daha önce yapılan 275°C 1g katalizör 1/10 katı/sıvı oranı 30 dk reaksiyon süresi deneyine ek olarak 15dk ve 45dk reaksiyon süresi denemeleri yapılmıştır. Yapılan deneylerde 15dk reaksiyon süresinde verim %36,95 olarak, 45dk reaksiyon süresinde verim %35,45 olarak hesaplanmıştır. Sonraki parametre denemeleri için en yüksek verim alınan 30 dk reaksiyon süresi sabit tutulup devam edilmiştir. Dördüncü parametre denemeleri için daha önce yapılan 275°C 1g katalizör 1/10 katı/sıvı oranı 30 dk reaksiyon süresi deneyine ek olarak 1,5/10 ve 2/10 katı/sıvı miktarları denemeleri yapılmıştır. Yapılan deneylerde 1,5/10 katı/sıvı miktarında verim %41,163 olarak, 2/10 katı/sıvı miktarında verim %23,36 olarak hesaplanmıştır. Alınan ürün ve verim bakımından 1,5/10 büyük ölçekli işletmelerde ürün miktarı bakımından daha işlevsel olacaktır.

Yapılan parametre deneylerinde en yüksek verim 275°C 1g katalizör 1/10 katı/sıvı oranı 30 dk reaksiyon süresinde %42,01 olarak alınmıştır. Elde edilen en yüksek biyoyağ verimi diğer hidrotermal sıvılaştırma deneyleri Tablo 5.1.'de karşılaştırılmıştır.

Tablo 5.1. Literatürdeki hidrotermal sıvılaştırma deneyi örnekleri

Hammadde	Katalizör	Biyoyağ verimi (%)	Kaynakça
Çam ağacı	FeSO ₄	63	[34]
Huş ağacı talaşı	Katalizörsüz	21	[46]
	FeSO ₄	23	
	ZnSO ₄	25	
	NiSO ₄	37	
	MgO	30,3	
Palmiye meyvesi atığı	ZnCl ₂	9	[47]
	CuCl ₂	10	
	NiCl ₂	12,5	
Zeytin pirinası	Ni/Mmt	42,01	Bu deneyde

Öneri olarak katalizör üzerinde yüzey modifikasyonları denenebilir. İki fazda yükseltme çalışmalar yapılabilir. Ayrıca Cr/Mmt ve Zn/Mmt katalizörlerinde Ni/Mmt katalizöründeki gibi parametre denemeleri yapılabilir. Bunların dışında farklı metaller ile katalizör sentezlemek en iyi verimi yakalamak için bizlere referans olacaktır.



KAYNAKÇA

- [1] Gollakota, A. R. K., Kishore, N., & Gu, S. (2018). A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1378-1392.
- [2] Dimitriadis, A., & Bezergianni, S. (2017). Hydrothermal liquefaction of various biomass and waste feedstocks for biocrude production: A state of the art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68, 113-125.
- [3] Sayed, E. T., Wilberforce, T., Elsaid, K., Rabaia, M. K. H., Abdelkareem, M. A., Chae, K. J., & Olabi, A. G. (2020). A critical review on Environmental Impacts of Renewable Energy Systems and Mitigation Strategies: Wind, Hydro, Biomass and Geothermal. *Science of The Total Environment*, 144505.
- [4] Perkins, G., Bhaskar, T., & Konarova, M. (2018). Process development status of fast pyrolysis technologies for the manufacture of renewable transport fuels from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 292-315.
- [5] Xue, Y., Chen, H., Zhao, W., Yang, C., Ma, P., & Han, S. (2016). A review on the operating conditions of producing bio-oil from hydrothermal liquefaction of biomass. *International Journal of Energy Research*, 40(7), 865-877.
- [6] Kober, T., Schiffer, H. W., Densing, M., & Panos, E. (2020). Global energy perspectives to 2060—WEC's World Energy Scenarios 2019. *Energy Strategy Reviews*, 31, 100523.
- [7] Scarsella, M., de Caprariis, B., Damizia, M., & De Filippis, P. (2020). Heterogeneous catalysts for hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass: A review. *Biomass and Bioenergy*, 140, 105662.
- [8] Madyaratri, E. W., Ridho, M. R., Aristri, M. A., Lubis, M. A. R., Iswanto, A. H., Nawawi, D. S., ... & Fatriasari, W. (2022). Recent advances in the development of fire-resistant biocomposites—A review. *Polymers*, 14(3), 362.
- [9] Akhtar, J., & Amin, N. A. S. (2011). A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3), 1615-1624.
- [10] Loppinet-Serani, A., & Aymonier, C. (2014). Hydrolysis in near-and supercritical water for biomass conversion and material recycling. In *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications* (pp. 139-156). Elsevier.
- [11] Heidi Lynn, R., Priscilla GL, B., & Emmanuel, I. (2012). Metal nanoparticle modified polysulfone membranes for use in wastewater treatment: a critical review. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 2012
- [12] Zhao, Y., Sun, H., Yang, B., & Weng, Y. (2020). Hemicellulose-Based Film: Potential Green Films for Food Packaging. *Polymers*, 12(8), 1775.
- [13] Toor, S. S., Rosendahl, L., & Rudolf, A. (2011). Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water technologies. *Energy*, 36(5), 2328-2342.
- [14] Singer, A. C. (2006). The chemical ecology of pollutant biodegradation: Bioremediation and phytoremediation from mechanistic and ecological perspectives. In *Phytoremediation rhizoremediation* (pp. 5-21). Springer, Dordrecht.

- [15] Mahmood, Z., Yameen, M., Jahangeer, M., Riaz, M., Ghaffar, A., & Javid, I. (2018). Lignin as natural antioxidant capacity. *Lignin Trends Appl.*
- [16] Singh, R., Prakash, A., Balagurumurthy, B., & Bhaskar, T. (2015). Hydrothermal liquefaction of biomass. In *Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass* (pp. 269-291). Elsevier.
- [17] Alcazar-Ruiz, A., Garcia-Carpintero, R., Dorado, F., & Sanchez-Silva, L. (2021). Valorization of olive oil industry subproducts: ash and olive pomace fast pyrolysis. *Food and Bioproducts Processing*, 125, 37-45.
- [18] Hocaoglu, S. M., Haksevenler, B. H. G., Basturk, I., Talazan, P., & Aydoner, C. (2018). Assessment of technology modification for olive oil sector through mass balance: A case study for Turkey. *Journal of Cleaner Production*, 188, 786-795.
- [19] Ayadi, M., Awad, S., Villot, A., Abderrabba, M., & Tazerout, M. (2021). Heterogeneous acid catalyst preparation from olive pomace and its use for olive pomace oil esterification. *Renewable Energy*, 165, 1-13.
- [20] Duman, A. K., Özgen, G. Ö., & Üçtuğ, F. G. (2020). Environmental life cycle assessment of olive pomace utilization in Turkey. *Sustainable Production and Consumption*, 22, 126-137.
- [21] Demirkaya, E., Dal, O., & Yüksel, A. (2019). Liquefaction of waste hazelnut shell by using sub-and supercritical solvents as a reaction medium. *The Journal of Supercritical Fluids*, 150, 11-20.
- [22] Malins, K. (2017). Production of bio-oil via hydrothermal liquefaction of birch sawdust. *Energy Conversion and Management*, 144, 243-251.
- [23] Ding, Y. J., Zhao, C. X., & Liu, Z. C. (2019). Catalytic hydrothermal liquefaction of rice straw for production of monomers phenol over metal supported mesoporous catalyst. *Bioresource technology*, 294, 122097.
- [24] Wu, X. F., Zhang, J. J., Li, M. F., Bian, J., & Peng, F. (2019). Catalytic hydrothermal liquefaction of eucalyptus to prepare bio-oils and product properties. *Energy Conversion and Management*, 199, 111955.
- [25] Xu C, Etcheverry T. Hydro-liquefaction of woody biomass in sub- and supercritical ethanol with iron-based catalysts. *Fuel* 2008;87:335–45.
- [26] Chen, Y., Cao, X., Zhu, S., Tian, F., Xu, Y., Zhu, C., & Dong, L. (2019). Synergistic hydrothermal liquefaction of wheat stalk with homogeneous and heterogeneous catalyst at low temperature. *Bioresource technology*, 278, 92-98..
- [27] Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., Sakata, Y., Oshiki, T. Kishimoto, T., 2005. Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: analysis of liquid products. *Chemical Engineering Journal*, 108: 127-137.
- [28] Wang, F., Chang, Z., Duan, P., Yan, W., Xu, Y., Zhang, L., Miao, J. and Fan, Y., “Hydrothermal liquefaction of *Litsea cubeba* seed to produce bio-oils”, *Bioresource Technology* 149: 509–515 (2013).
- [29] Chen, Y., Wu, Y., Ding, R., Zhang, P., Liu, J. and Yang, M., “Catalytic hydrothermal liquefaction of *D. tertiolecta* for the production of bio-oil over different acid/base catalysts” *AIChE Journal*, 61: 1118-1128 (2015).
- [30] Singh R, Balagurumurthy B, Prakash A, Bhaskar T. Catalytic hydrothermal

- liquefaction of water hyacinth. *Bioresour Technol* 2015;178:157–65.
- [31] Zhu, Z., Toor, S. S., Rosendahl, L., Yu, D. and Chen, G., “Influence of alkali catalyst on product yield and properties via hydrothermal liquefaction of barley straw”, *Energy*, 80: 284-292 (2015).
 - [32] Gan, J. and Yuan, W., “Operating condition optimization of corncob hydrothermal conversion for bio-oil production”, *Applied Energy*, 103: 350-357 (2013).
 - [33] Liu, A., Park, P., Huang, Z., Wang, B., Ankumah, R. O. and Biswas, P. K., “Product identification and distribution from hydrothermal conversion of walnut shells”, *Energy and Fuels*, 20: 446-454 (2006).
 - [34] Xu, C. and Lad, N., “Production of Heavy Oils with High Caloric Values by Direct Liquefaction of Woody Biomass in Sub/Near-critical Water”, *Energy and Fuels* 22: 635–642 (2008)
 - [35] Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D. ve Crocker, D., (2008b), “Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass,” Technical Report NREL/TP-510-42618 Revised April
 - [36] Shi, W., Li, S., Jin, H., Zhao, Y., & Yu, W. (2013). The hydrothermal liquefaction of rice husk to bio-crude using metallic oxide catalysts. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 35(22), 2149-2155.
 - [37] Cao, M., Long, C., Sun, S., Zhao, Y., Luo, J., & Wu, D. (2021). Catalytic hydrothermal liquefaction of peanut shell for the production aromatic rich monomer compounds. *Journal of the Energy Institute*, 96, 90-96.
 - [38] Li, Y., Zhu, C., Jiang, J., Yang, Z., Feng, W., Li, L., ... & Hu, J. (2020). Hydrothermal liquefaction of macroalgae with in-situ-hydrogen donor formic acid: Effects of process parameters on products yield and characterizations. *Industrial crops and products*, 153, 112513.
 - [39] Wang, F. F., Liu, J., Li, H., Liu, C. L., Yang, R. Z., & Dong, W. S. (2015). Conversion of cellulose to lactic acid catalyzed by erbium-exchanged montmorillonite K10. *Green chemistry*, 17(4), 2455-2463.
 - [40] Lin, Q., Li, H., Wang, X., Jian, L., Ren, J., Liu, C., & Sun, R. (2017). SO₄²⁻/Sn-MMT solid acid catalyst for xylose and xylan conversion into furfural in the biphasic system. *Catalysts*, 7(4), 118.
 - [41] Li, Y., Zhu, C., Jiang, J., Yang, Z., Feng, W., Li, L., ... & Hu, J. (2021). Catalytic hydrothermal liquefaction of *Gracilaria corticata* macroalgae: Effects of process parameter on bio-oil up-gradation. *Bioresource Technology*, 319, 124163
 - [42] De Caprariis, B., Bracciale, M. P., Bavasso, I., Chen, G., Damizia, M., Genova, V., ... & De Filippis, P. (2020). Unsupported Ni metal catalyst in hydrothermal liquefaction of oak wood: Effect of catalyst surface modification. *Science of the Total Environment*, 709, 136215.
 - [43] Liu, B., Wang, Z., & Feng, L. (2021). Effects of reaction parameter on catalytic hydrothermal liquefaction of microalgae into hydrocarbon rich bio-oil. *Journal of the Energy Institute*, 94, 22-28.
 - [44] Biswas, B., Kumar, A., Kaur, R., Krishna, B. B., & Bhaskar, T. (2021). Catalytic hydrothermal liquefaction of alkali lignin over activated bio-char supported

- bimetallic catalyst. *Bioresource Technology*, 337, 125439.
- [45] Tran, K. Q. (2016). Fast hydrothermal liquefaction for production of chemicals and biofuels from wet biomass—the need to develop a plug-flow reactor. *Bioresource technology*, 213, 327-332.
- [46] Beims, R. F., Hu, Y., Shui, H., & Xu, C. C. (2020). Hydrothermal liquefaction of biomass to fuels and value-added chemicals: Products applications and challenges to develop large-scale operations. *Biomass and Bioenergy*, 135, 105510.
- [47] Lee, J. H., Hwang, H., & Choi, J. W. (2018). Effects of transition metals on hydrothermal liquefaction of empty fruit bunches (EFB) for conversion to biofuel and valuable chemicals. *Energy*, 162, 1-9.

