

Biyokütlenin heterojen katalizör varlığında katalitik hidrotermal sıvılaştırma yöntemi ile sıvılaştırılması ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu

Liquefaction of biomass by catalytic hydrothermal liquefaction in the presence of heterogeneous catalyst and characterization of the obtained products

Salih GENEL*¹ 

¹Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya Bölümü, 65100, Van, Türkiye

• Geliş tarihi / Received: 08.04.2023

• Kabul tarihi / Accepted: 12.06.2023

Öz

Biyokütle ısı, biyolojik ve fiziksel birçok yöntemle daha değerli enerji formlarına dönüştürülebilmektedir. Biyokütlenin doğrudan yakılması sonucu enerji elde edilebildiği gibi çeşitli termokimyasal dönüşüm yöntemleri (Hidrotermal sıvılaştırma, piroliz ve gazlaştırma) ile biyokütleden katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde edilebilmektedir. Hidrotermal sıvılaştırma biyokütlenin yüksek enerji içeriğine sahip sıvı ürünlere dönüştürülmesinde kullanılan termokimyasal proseslerden biridir. Hidrotermal sıvılaştırma işleminde çeşitli katalizörler (homojen ve heterojen) kullanılabilir. Heterojen katalizörlerin, geri kazanım ve düşük oksijen içeriğine sahip sıvı ürünlerin elde edilmesi gibi çeşitli avantajlara sahip olduğu ilgili literatürde ifade edilmiştir. Bu çalışmada, Glycyrrhiza glabra L. (Meyan) bitkisi sapı, Al ve Fe metal tozları katalizörleri varlığında ilk kez sıvılaştırılmıştır. Denemelerde 300, 325 ve 350 °C sıcaklıklar ile 30 dakika bekleme süresi parametreleri belirlenmiştir. Ürünlerin karakterizasyonu için GC-MS ve elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır. Hafif biyo-yag ve ağır biyo-yag için optimum sıcaklık 325 °C ve en yüksek enerji değeri Fe katalizörü varlığında 32.01 Mj/kg olarak elde edilmiştir. Sonuçlara göre Glycyrrhiza glabra L. bitkisinin sıvılaştırılmasında heterojen katalizörlerin etkili olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Biyokütle, Biyo-yakıt, Enerji, Glycyrrhiza glabra L., Hidrotermal sıvılaştırma

Abstract

Biomass can be converted into more valuable forms of energy by many thermal, biological and physical methods. While energy can be obtained by direct combustion of biomass, solid, liquid and gaseous fuels can be obtained from biomass by various thermochemical conversion methods (Hydrothermal liquefaction, pyrolysis and gasification). Hydrothermal liquefaction is one of the thermochemical processes used to convert biomass into liquid products with high energy content. Various catalysts (homogeneous and heterogeneous) can be used in the hydrothermal liquefaction process. It has been stated in the relevant literature that heterogeneous catalysts have various advantages such as recovery and obtaining liquid products with low oxygen content. In this study, the stem of Glycyrrhiza glabra L. (Liquorice) plant is liquefied for the first time in the presence of Al and Fe metal powders catalyst. In the trials, 300, 325 and 350 °C temperature and 30 minutes waiting time parameters are determined. GC-MS and elemental analysis methods are used for the characterization of the products. For light bio-oil and heavy bio-oil, the optimum temperature was 325°C and the highest energy value was 32.01 Mj/kg in the presence of Fe catalyst. Heterogeneous catalyst is found to be effective in the liquefaction of Glycyrrhiza glabra L. plant.

Keywords: Biomass, Bio-fuel, Energy, Glycyrrhiza glabra L., Hydrothermal liquefaction

* Salih GENEL; sgenel@yyu.edu.tr

1. Giriş

1. Introduction

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

Enerji kaynakları sürdürülemez ve sürdürülebilir enerji kaynakları olarak ikiye ayrılmaktadır. Petrol, kömür ve doğalgaz fosil yani sürdürülemez (birincil) enerji kaynakları sınıfına girerken rüzgâr, hidroelektrik, güneş, jeotermal, hidrojen ve biyokütle enerjileri gibi kaynaklar sürdürülebilir enerji kaynakları olarak ifade edilmektedir (Klass, 1998).

Gelişmiş veya sanayileşmiş ülkelerin yüksek enerji tüketimi nedeniyle dünya çapında enerji ihtiyacı hızla artmaktadır. Bu Enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil yakıtlardan (petrol, kömür, doğalgaz) elde edilmektedir. Petrol, doğalgaz ve kömür gibi fosil yakıtların tüketimindeki hızlı artış, küresel ısınma, asit yağmurları ve hava kirliliği gibi ciddi çevre sorunlarına yol açmaktadır (Huntley & Redalje, 2007; Klass, 1998).

Dünyanın artan enerji ihtiyacına bağlı olarak fosil yakıtların kullanımında istikrarlı bir artış görülmektedir. Fosil yakıtların kullanımının artması sonucunda sera etkisi, küresel ısınma, SO_x ve NO_x gazlarının artması gibi çevre sorunları ortaya çıkmıştır. Bu sorunları ortadan kaldırmak için yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi artmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında büyük bir kullanım potansiyeline sahip olan biyokütleden karbon nötr ve düşük emisyonlu yakıt elde edilmesine yönelik araştırmalar büyük ilgi görmüştür. Dünyanın yıllık biyokütle üretimi yaklaşık 100 milyar tondur. Bu yüksek oran dikkate alındığında biyokütle sadece yenilenebilir bir karbon kaynağı olarak kabul edilse bile ısı, elektrik, kimyasallar ve diğer ürünler için hammadde kaynağı olarak değerlendirilmektedir (Long et al., 2013; Wang et al., 2017).

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

Biyokütle karada ve denizde rahatlıkla elde edilebilmektedir. Bu nedenle, biyokütle enerjisi gelişimi, dünyadaki diğer sürdürülebilir enerjilerden daha popülerdir (Durak & Aysu, 2016).

Biyokütle, hücrelerin yapısal bileşenleri olan (selüloz, hemiselüloz ve lignin), ekstraktifler ve inorganik maddelerden oluşmaktadır. Genel olarak kuru biyokütle, %30-60 karbon, %30-40 oksijen, %5-6 hidrojen, <%1 nitrojen, klor ve inorganik bileşiklerden oluşmaktadır (Briens vd., 2008; Peterson vd., 2008). Biyokütlenin avantajı, yenilenebilir olması, düşük kükürt içeriği ve yok denilecek kadar CO₂ emisyonudur (Durak, 2019).

Biyokütle enerjisinden daha etkin ve verimli bir şekilde yararlanılabilmesi için biyokütle, biyokimyasal ve termokimyasal dönüşüm yöntemleri ile sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürülmektedir. Biyokimyasal süreçler anaerobik sindirim, kompostlama ve fermantasyonu içerirken, termokimyasal süreçler yanma, karbonizasyon, gazlaştırma, sıvılaştırma, süperkritik oksidasyon ve pirolizi içermektedir. Biyokütlenin kritik altı koşullar altında su ile sıvılaştırıldığı işlemlere hidrotermal sıvılaştırma (HTL) denilmektedir. HTL prosesi, katalizörlü ve katalizörsüz sulu çözücü ortamında yüksek sıcaklıklarda (220–380°C) ve basınçlarda (5–25 Mpa) gerçekleşen, çok karmaşık reaksiyonları içeren bir dönüşüm prosesidir (Durak, 2018).

Hidrotermal sıvılaştırma, genellikle kritik altı su koşullarında, yüksek basınçta gerçekleştirilen ve sonucunda organik bir sıvı olan biyo-yağ elde edilmektedir. Bu süreç, fosil yakıtların jeolojik olarak oluşma şekline

benzemektedir. (Toor et al., 2011). Suyun benzersiz ve çevreci bir çözücü olması, işlemin ıslak biyokütlelere uygulanabilmesi, diğer termokimyasal dönüşüm işlemlerinden daha düşük sıcaklıklarda yapılması elde edilen ürün verimliliğinin daha yüksek olması hidrotermal sıvılaştırmanın tercih edilmesini teşvik etmektedir (Tekin et al., 2012).

Hidrotermal sıvılaştırma işleminde katalizörlerin kullanılması, ürün verimini ve kalitesini artırmada önemli ölçüde etkilemektedir. Katalizörler, hidrotermal proseste kömür ve katran oluşumunu baskılayarak oksijen içeriğini azaltır ve ürün verimini artırır. Biyokütlenin verimli ve etkili bir şekilde dönüştürülmesi için farklı türde katalizörler kullanılarak birçok çalışma yapılmıştır (Cheng et al., 2020; Kumar et al., 2018).

Durak et al., (2022) çalışmalarında biyokütle katalitik hidrotermal proses ile sıvılaştırılma işlemi yapılmıştır. Biyokütle kaynağı olarak Ammi visnaga; Katalizör olarak Cu, W ve Fe metal tozları kullanılmıştır. Denemelerde 250, 275, 300 ve 325 °C sıcaklıklarda ve 0, 15, 30 ve 45 dakika parametreler belirlenmiştir. Karakterizasyon için GC-MS, TOC, XRD ve elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır. Bu hafif biyo-yağ ve ağır biyo-yağ için optimum sıcaklıklar sırasıyla 300 °C ve 325 °C idi. En yüksek ısı değeri Fe katalizörü varlığında 30.30 MJ/kg olarak elde edilmiştir.

Genel et al., (2023) çalışmalarında Ammi visnaga bitkisi Mo, Al ve Co metal tozu katalizör varlığında ve katalizörsüz olarak sıvılaştırılmıştır. Sıvılaştırma denemeleri 225, 250, 275 ve 300 °C reaksiyon sıcaklıklarında ve 0, 15, 30 ve 45 dakikalık reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı ürün verimi 300 °C'de katalizörsüz deneyde %42.31, Mo katalizörü ile %39.42 olarak belirlenmiştir. Katı ve sıvı ürün karakterizasyonlarında GC-MS, XRD, TOC, SEM-EDX ve Elementel analiz yöntemleri kullanılmıştır. En yüksek enerji değerleri Co katalizörlü hafif yağ için 25.34 MJ/kg ve ağır yağ için 29.69 MJ/kg olarak belirlenmiştir.

Bir başka araştırmada kullanılan alkali ve asidik tip katalizörlerin genel olarak ürünlerin verimini ve kalitesini arttırdığı belirlenmiştir. Hidrotermal sıvılaştırmada kullanılan homojen tip katalizörlerin en önemli dezavantajı reaksiyon ortamında çözünerek sulu fazda kalmalarıdır. Katalizörlerin sulu fazda ve katı kalıntı üzerinde bulunması, geri kazanım ve yeniden kullanım problemlerine ve çevrede kimyasal birikime neden olmaktadır (Brunner, 2014).

Heterojen katalizörler, geri kazanım ve sulu fazdan ayrılma gibi özelliklerinden dolayı homojen katalizörlere göre daha önemli avantajlara sahiptir. Heterojen katalizörler üzerine yapılan yeni çalışmalarda metal, destekli metal yapılar, moleküler elekler ve metal oksit yapılar kullanılmaktadır (Durak & Genel, 2020; Gollakota et al., 2018; Li et al., 2016).

Önceki çalışmalar incelendiğinde metal katalizörlerin düşük oksijen içeriğine sahip sıvı ürünler elde etmede etkili oldukları görüldüğünden bu çalışmada katalizör olarak Fe ve Al metal tozları kullanılmıştır. Bu çalışmanın literatüre katkısı Glycyrrhiza glabra L. bitkisinin metal katalizörleri varlığında sıvılaştırılmasıdır. Bu katalizörlerin en önemli avantajı suda çözünmemesi ve denemeler sonunda proses suyuna katılmamasıdır.

Biyokütle kaynağı olarak Glycyrrhiza glabra L.'nin seçilmesinin nedeni doğada kendiliğinden yetişmesi, doğal koşullara dayanıklı olması ve herhangi bir kullanım alanının olmamasıdır. Bu özelliklerden dolayı daha az maliyetli olmaktadır.

2. Materyal ve metot

2. Materials and methods

Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak Türkiye'nin Hatay/Kumlu bölgesinden (coğrafi koordinatlar: 36°22'18" Kuzey, 36°27'19" Doğu) toplanmış olan Glycyrrhiza glabra L. bitkisi sapı kullanılmıştır.

Çalışmada biyokütle kaynağı olarak kullanılan Glycyrrhiza glabra L. bitkisi denemelerde kullanılmadan önce çeşitli ön işlemlerden geçirilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Öncelikle küçük parçalara bölünerek gölgede yaklaşık 45 gün süreyle kurutulmuştur. Daha sonra kurutulan bu numuneler çelik bıçaklı bitki öğütücü değirmende öğütülerek 0.425 mm açıklığa sahip elekten geçirilerek eleme işlemi yapılmıştır. Denemelere başlamadan önce hammadde farklı analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. İlk olarak bir Soxhlet özütleyicide 6 saat boyunca petrol eteri (40-60 °C) ile özü çıkarılmıştır. G. glabra'nın temel özelliklerini

belirlemek için Tappi test yöntemleri kullanılmıştır. Tappi yöntemleri kağıt ve kağıt hamuru ürünlerini ölçmek, değerlendirmek ve tanımlamak için standartlar ve teknik bilgi sunmaktadır. Tappi standartları ayrıca imalatta ve bilimsel araştırmalarda kullanılan ham maddeler için de geçerlidir. Lignin ve selüloz, sırasıyla Tappi T222 ve Tappi T202 yöntemleriyle belirlenmiştir. Holoselüloz içeriği, ligninin çözünmesini içeren, sodyum klorit yöntemi kullanılarak yapılmıştır. (Wise & Jahn, 1952). Kül ve nem içerikleri sırasıyla Tappi T211 ve Tappi T264'e göre belirlenmiştir. Daha yüksek ısıtma değeri (Isıl), nihai ürün analizinin sonuçları üzerinde Dulong formülü (Isıl değer (Mj/kg) = 33.83(C) + 144.3(H-O/8)) kullanılarak hesaplanmıştır (Zhao et al., 2021). Hammaddenin sıvılaştırma öncesi G. glabra'nın yakın ve nihai (elementel) analizleri yapılmıştır. Numunenin nihai analizini gerçekleştirmek için bir elemental analiz cihazı (LECO CHNS-932) kullanılmıştır. Durak, (2014) çalışmasında G. glabra biyokütlesine analiz yöntemleri uygulamıştır. Analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Biyokütleyle uygulanan analizler ve sonuçları
Table 1. Analyzes and results applied to biomass

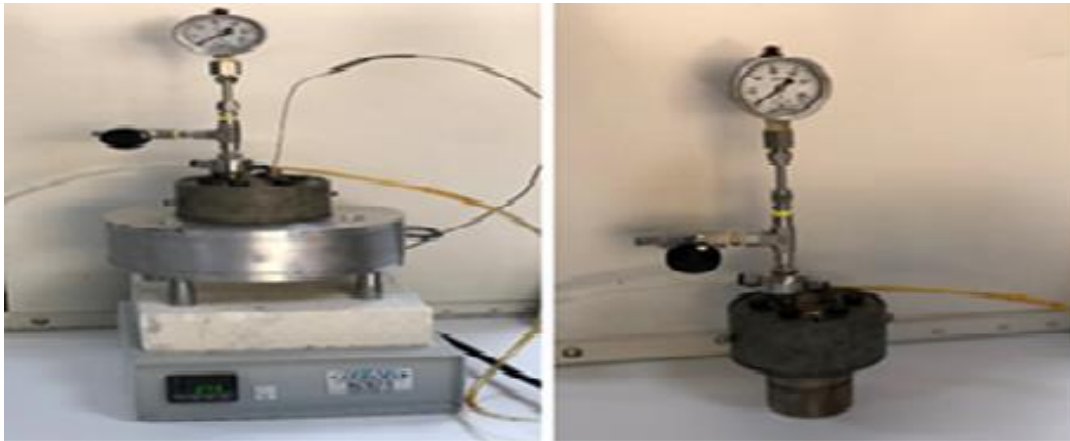
Bileşenler	Oranlar
Nem (%)	3.67
Analizler ^a (%)	
Kül	3.04
Lignin	26.68
Selüloz	38.49
Hemiselüloz	27.76
Ekstraktifler 40-60 °C petrol eteri)	0.36
Elementel analizler ^b (%)	
Karbon	45.13
Hidrojen	6.24
Azot	0.60
Oksijen ^c	48.02
H/C molar oran	1.64
O/C molar oran	0.79
Ampirik formül	CH _{1.64} N _{0.011} O _{0.79}
Dulong'formülü	
Isıl değeri (Mj/kg)	15.61

^a Kuru bazda ağırlık yüzdesi, ^b Kuru ve külsüz bazda ağırlık yüzdesi, ^c Farkına göre.

2.1. Deneysel prosedür

2.1.1. Experimental procedure

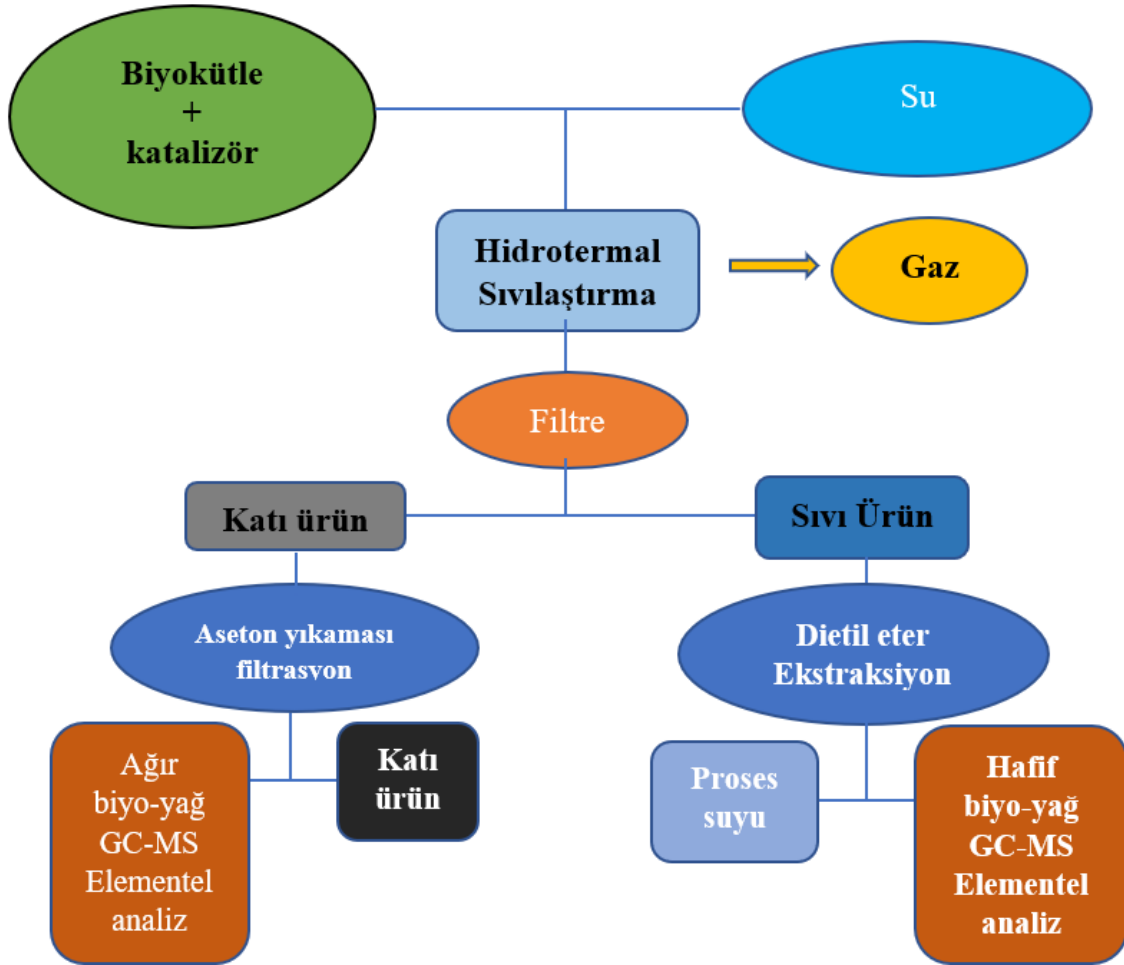
Tüm sıvılaştırma deneyleri, 316 paslanmaz 4140 alaşım reaktör sisteminde (100 ml hacimli) gerçekleştirilmiştir. Şekil 1'deki reaktörün maksimum 360 °C sıcaklıkta ve 25 MPa basınçta çalışacak şekilde tasarlanmıştır.



Şekil 1. Hidrotermal sıvılaştırma reaktörü.

Figure 1. Hydrothermal liquefaction reactor

Deneylerde, 5 g Glycyrrhiza glabra L. unu, kullanılan biyokütle miktarının % 50'si kadar katalizör ve 60 ml distile su reaktöre konulmuştur. Daha sonra reaktör içerisindeki hava azot gazı ile süpürülmüştür. Deneyler üç farklı sıcaklıkta (300, 325 ve 350 ° C), katalizörlü (Fe ve Al metal tozu) ve katalizörsüz olarak gerçekleştirilmiştir. Belirlenen sıcaklığa ulaştıktan sonra sistem oda sıcaklığına soğutulmuştur. Soğutulduktan sonra reaktör açılmış, yoğunlaşmayan gazlar ortamdan uzaklaştırılmış ve sonra reaktörün içi (dönüştürülmemiş ham madde ve sıvılar) ayırma için 400 mL'lik bir behere dökülmüştür. Ardından por4 kroze ile katı ve sıvı numuneler birbirinden ayrılmıştır. Sıvı numuneler ayırma hunisi ile dietil eter kullanılarak özütlenerek sıvı ürün elde edilmiştir. Elde edilen bu sıvı ürün hafif biyoyağ (HBY) olarak adlandırılmış, ardından katı numuneler asetonla özütlenerek buradan elde edilen sıvı ürün ise ağır biyoyağ (ABY) olarak isimlendirilmiştir. Yapılan deneysel çalışma aşamaları ve elde edilen ürünlere uygulanan analiz yöntemleri Şekil 2'de görülmektedir.



Şekil 2. Glycyrrhiza glabra'nın hidrotermal sıvılaştırma prosedürü.

Figure 2. Glabra Hydrothermal liquefaction procedure of Glycyrrhiza glabra

3. Bulgular ve tartışma

3. Findings and discussion

3.1. Sıcaklık ve katalizörün ürün verimine etkisi

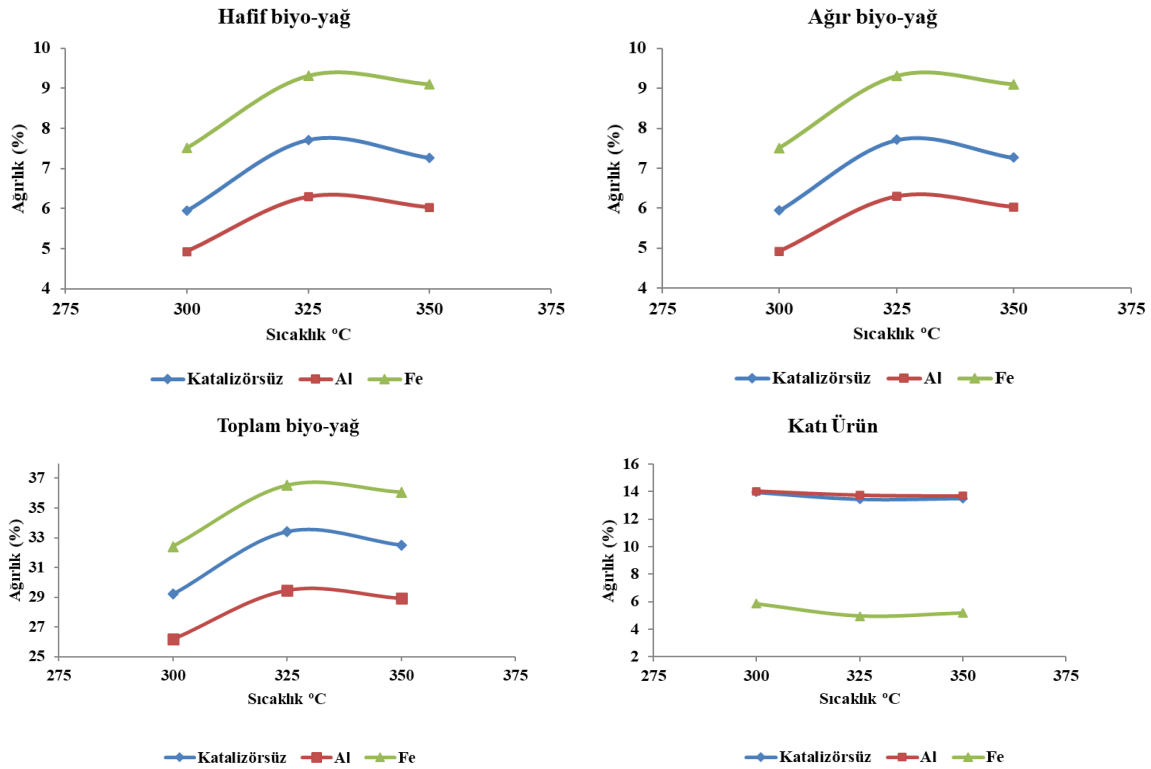
3.1. Effect of temperature and catalyst on product yield

Deneyler sonunda elde edilen ürünlerin % ağırlık oranları Tablo 2'de verilmiştir. Denemeler 3 tekrarlı olarak tekrarlanmış ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır. Ürünlerin oranlarına bakıldığında hem katalizörün hem de sıcaklığın ürünler üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca Tablo 2'de elde edilen değerlerin daha iyi anlaşılması ve yorumlanması için bu değerler Şekil 3'te çizilmiştir.

Tablo 2. Glycyrrhiza glabra'nın farklı sıcaklıklarda katalizörlü ve katalizörsüz hidrotermal sıvılaştırılmasıyla elde edilen ürünlerin dönüşümü ve dağılımı

Table 2. Conversion and distribution of products obtained by hydrothermal liquefaction of Glycyrrhiza glabra with and without catalyst at different temperatures.

Parametreler	HBY %	ABY %	Katı %	Toplam biyo-yag %
300 °C katalizörsüz	5.94	23.27	13.95	29.21
325 °C katalizörsüz	7.71	25.70	13.44	33.41
350 °C katalizörsüz	7.26	25.25	13.51	32.51
300 °C Al	4.92	21.26	14.02	26.18
325 °C Al	6.29	23.17	13.74	29.45
350 °C Al	6.02	22.89	13.68	28.92
300 °C Fe	7.51	24.89	5.86	32.40
325 °C Fe	9.31	27.21	4.94	36.52
350 °C Fe	9.10	26.95	5.17	36.05



Şekil 3. Glycyrrhiza glabra'nın hidrotermal sıvılaştırmanın ürün verimine sıcaklık ve katalizörlerin etkisi

Figure 3. The effect of temperature and catalysts on the yield of hydrothermal liquefaction of Glycyrrhiza glabra

Grafikler incelendiğinde, hidrotermal sıvılaştırma işlemi için sıcaklığın hem katalizörlü hem de katalizörsüz deneylerde etkili olduğu görülmüştür. Deneylerde hafif ve ağır yağ olarak adlandırılan iki farklı sıvı ürün ve geri kalan katı ürün elde edilmiştir.

En yüksek hafif ve ağır biyo-yag verimi 325 °C'de elde edilirken, artan sıcaklık değeri ile depolimerizasyonun devam etmesi ve gaz ürün dönüşümünün artması, 325°C'den sonra sıvı ürünlerdeki azalmanın nedeni olarak gösterilebilir.

Şekil 3 incelendiğinde katalizörlerin ürün miktarları üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Katalizörlü ve katalizörsüz tüm denemelerde 325 °C'ye kadar hafif biyo-yağ veriminde artış olduğu ve 350 °C'ye doğru hafif biyo-yağ verimlerinde düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumla ilgili olarak 325 °C'den sonra ikincil reaksiyonların baskın olduğu, sıvı oluşumunu baskılayarak gaz ve katı ürün oluşumunun desteklediği söylenebilir. En yüksek hafif biyo-yağ verimi 325 °C'de sırasıyla Fe katalizörü, katalizörsüz ve Al katalizörü için %9.31, %7.71 ve %6.29 olarak bulunmuştur.

Ağır biyo-yağ oluşumunda da benzer bir durum gözlemlenmiştir. En yüksek ağır biyo-yağ verimi 325 °C'de sırasıyla Fe katalizörü, katalizörsüz ve Al katalizörü için %27.21, %25.70 ve %23.17 olarak bulunmuştur. Hafif ve ağır biyo-yağ toplamından oluşan toplam biyo-yağın sıcaklık ile değişimi görülmektedir. Daha önceki grafiklerde sıvı ürünlerin sıcaklık ile etkileşimleri detaylı olarak anlatılmıştır. Hidrotermal dönüşüm toplam biyo-yağ dikkate alınarak değerlendirilirse en yüksek sıvı ürünler sıcaklık 325 °C'de Fe, katalizörsüz ve Al katalizörlü denemelerde sırasıyla %36.52, %33.41 ve %29.45 olarak elde edilmiştir.

Şekil 3'de katı ürün oluşumunun sıcaklıktan nasıl etkilendiği görülmektedir. Katı ürün oluşumunun sıcaklık ile azalması beklenen bir durumdur. Sıcaklık ile hammaddenin daha yüksek derecede parçalandığı bilinmektedir. Yalnız belirli bir sıcaklıktan sonra oluşan ürünlerdeki kararsız bileşikler tekrar bir araya gelerek katı ürün oluşumunu destekleyebilmektedirler. Grafik incelendiğinde buna benzer bir durum gözlenmektedir. Katı ürün oluşumunun en az olduğu deneme sıvı ürünlerin en yüksek verimde elde edildiği Fe katalizörlü denemelerdir. Tüm sıcaklıklar için en az katı oluşumu sırasıyla Fe, katalizörsüz ve Al katalizörleri için 325 °C'de sırasıyla %4.94, %13.44 ve %13.74 olarak elde edilmiştir.

3.2. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu

3.2. Characterization of the obtained products

Hidrotermal sıvılaştırma işleminde biyokütle farklı reaksiyon mekanizmalarına göre ayrışır ve bunun sonucunda farklı ürünler oluşur. Biyokütle yapısındaki biyopolimerlerin suda çözünür oligomerlere hidrolizini takiben, molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları glikoz, asetaldehit, asetik asit ve furfural gibi basit monomerlerin oluşumu ile sonuçlanmaktadır (Çolak et al., 2018; Durak & Genel, 2018; He et al., 2008).

3.2.1. Elementel analiz

3.2.1. Elemental analysis

Yapılan bu çalışmada sıvı ürünlerin ısı değerlerinin hesaplanmasında ilk olarak elementel analiz yöntemi kullanılmıştır. Tablo 3'de tüm sıcaklık denemelerinde elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçlarını ve hesaplanan ısı değerlerini gösterilmiştir. Elde edilen ürünlerde ağır biyo-yağın C içeriğinin hafif biyo-yağa göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ağır biyo-yağ C oranı 64.26 ile 71.65 arasında, ısı değerleri ise 27.43 ile 32.01 Mjkg⁻¹ arasında değişmiştir. Hafif biyo-yağ C oranı 59.09 ile 61.24 arasında ve ısı değeri 23,90 ile 24.61 Mjkg⁻¹ arasında değişmiştir. Hammaddenin C içeriği 45.13 ve ısı değeri 15.61 Mjkg⁻¹ idi. Elde edilen sıvı ürünlerin hem C oranı hem de ısı değerleri ham maddeden elde edilenlere göre daha yüksek çıkmıştır. Bu da denemelerin amacına ulaştığını göstermiştir.

Tablo 3. 325°C'de biyo-yağların element analizinin sonuçları

Table 3. Results of elemental analysis of bio-oils at 325°C

325 °C	Katalizörsüz		Al		Fe	
	HBV	ABV	HBV	ABV	HBV	ABV
C	60.59	69.59	61.24	64.26	59.09	71.65
H	6.87	8.00	6.60	7.40	6.91	7.81
N	0.36	0.85	0.35	0.69	0.42	1.11
O	32.18	21.56	31.81	27.65	33.59	19.43
H/C molar oran	1.35	1.37	1.29	1.37	1.39	1.30
O/C molar oran	0.40	0.23	0.39	0.32	0.43	0.20
Üst ısı değeri MJ/kg	24.61	31.20	24.51	27.43	23.90	32.01

3.1.2. GC-MS Analiz

3.1.2. GC-MS Analysis

325°C'de sıcaklıklarda katalizör ve katalizörsüz deneylerde elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analizi Tablo 4'de gösterilmiştir. Genel olarak sıvı ürünlerin monoaromatik, alifatik, poliaromatik ve oksijen bileşiklerinden oluştuğu söylenebilir. Elde edilen GC-MS sonuçları, bileşik türleri üzerindeki katalizör ve sıcaklık etkisini incelemek için Şekil 4'de çizilmiştir.

Tablo 4. 325 °C-30 dakika denemelerinde elde edilen biyo-yağlarda bulunan kimyasal bileşikler
Table 4. Chemical compounds found in bio-oils obtained in 325 °C-30 min. Experiments

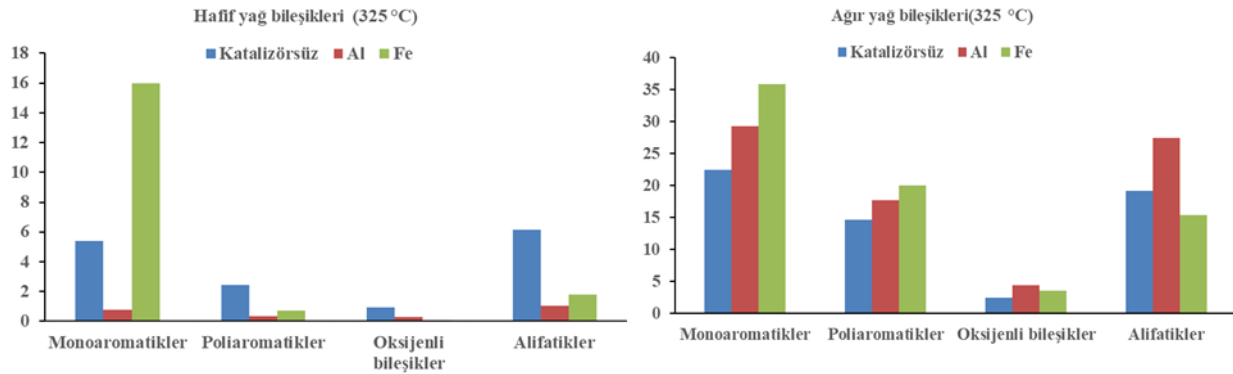
No	Birleşimin adı	Formülü	Katalizörsüz		Al		Fe	
			Hafif yağ	Ağır yağ	Hafif yağ	Ağır yağ	Hafif yağ	Ağır yağ
Monoaromatikler								
1	1,2,4,5-Tetrazine	C ₂ H ₂ N ₄	-	-	-	-	-	0.58
2	Benzene	C ₆ H ₆	0.07	-	-	-	-	-
3	1,3-Diazine	C ₄ H ₄ N ₂	-	-	0.05	-	-	0.60
4	Tisopurine	C ₅ H ₄ N ₄ S	-	-	-	-	-	0.60
5	Benzene	C ₆ H ₆	-	-	0.03	-	-	0.60
6	1,4-Benzenediamine	C ₆ H ₈ N ₂	-	-	0.06	-	-	-
7	5,6,7-trichloro-1,2,3-benzotriazin-4(3H)-ONE	C ₇ H ₂ Cl ₃ N ₃ O	0.51	-	-	-	-	-
8	Benzene, 1-(bromomethyl)-2-c hloro	C ₇ H ₆ BrCl	-	-	-	-	0.03	0.61
9	Benzene, 1,4-dimethoxy 4H-3-amino-1-benzothiopyran-4-one1,1-dioxide	C ₈ H ₁₀ O ₂	-	0.55	-	0.56	-	-
10	Acetic acid, 2-methylphenyl ester	C ₈ H ₇ NO ₃ S	0.35	-	-	-	-	-
11	Dextroamphetamine	C ₉ H ₁₀ O ₂	-	-	-	-	0.04	-
12	Butanal,(2,4-dinitrophenyl)hydrazone	C ₉ H ₁₃ N	-	0.55	-	0.55	-	-
13	3-Hydroxy-5-methoxyphenyl-N,N-dimethylcarbamate	C ₁₀ H ₁₂ N ₄ O ₄	-	2.75	0.03	3.84	-	0.59
14	Benzene, tert-butyl-Methyl3-bromo-(4'-chlorophenyl)-2-cyano-2-hydroxypropanoate	C ₁₀ H ₁₃ NO ₄	-	-	-	-	-	1.18
15	6-Chloro-2-methyl-1, 2-dihydroisoquinoline -3-carbaldehyde	C ₁₀ H ₁₄	-	-	-	-	0.14	-
16	Butyric acid, p-methoxyphenyl ester	C ₁₀ H ₈ BrClO ₃	0.14	-	-	-	-	-
17	2-(4'-Methylphenyl)-1, 2,4-triazolo[1,5-a]pyridine	C ₁₁ H ₁₀ CINO	-	-	0.11	-	-	-
18	Dimethyl5-fluoromethylcyclopenta[c]pyridine-2,2-dicarboxylate	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	-	-	-	-	-	0.59
19	Oxirane, [[4-(1,1-dimethylethyl)phenoxy]methyl]-	C ₁₃ H ₁₁ N ₃	-	3.25	-	4.45	-	-
20	2-Methyl-5-carbomet hoxadamantan-2-eqol	C ₁₃ H ₁₄ FNO ₄	-	1.95	-	2.75	-	-
21	Acetamide,2-chloro-N-(2,6-diethylphenyl)-N-(methoxymethyl)-	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	2.34	7.53	0.50	8.85	0.79	18.8
22	4-Methyl-1H-pyrano[4,3-c]pyridine	C ₁₃ H ₂₀ O ₃	-	-	-	-	-	7
23	Ethanone,1,1'-[1,4-dihydro-4-(phenylmethyl)-3,5-pyridinediyl]bis	C ₁₄ H ₂₀ CINO ₂	0.07	0.55	-	0.56	-	4.17
24	Ethanone,1,1'-[1,4-dihydro-4-(phenylmethyl)-3,5-pyridinediyl]bis	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O ₂	0.42	-	-	-	-	-
25	Ethanone,1,1'-[1,4-dihydro-4-(phenylmethyl)-3,5-pyridinediyl]bis	C ₁₆ H ₁₇ NO ₂	0.14	-	-	-	0.04	-
26	2-Oxo-2H-pyrrolo[2,1-a]isoquinoline-3,3-dicarboxylic acid diethyl ester	C ₁₆ H ₁₇ NO ₂	-	2.55	-	3.85	-	-
27	N,N-Dimethylmesitylphenylacetamide	C ₁₈ H ₁₇ NO ₅	0.50	-	-	-	-	-
28	Phenyl 2-Oxocyclododecanec arboxylate	C ₁₉ H ₂₃ NO	0.28	-	-	-	0.07	-
29	2,3-dideoxy-4,5-o-bis(methoxymethyl)-3-(1,3-dioxo-2-azindan-2-yl)-1-lyxo-hexose,ethylene aceta	C ₁₉ H ₂₆ O ₃	-	1.75	-	2.22	-	-
30	Phenyl4-[bis(ethoxycarbonyl)but-3-ynyl]-2,3,4-trid	C ₂₀ H ₂₇ NO ₉	0.49	-	-	-	0.07	-
31	eoxy-à,L-glcero-pent2-enopyranosid	C ₂₁ H ₂₆ O ₆	-	-	-	-	-	6.88
32	Methyl3-(3,3,5,5-Tetramethylcyclohex-1-enyl)-3-(o-acetamidophenyl)-2-propenoate	C ₂₂ H ₂₉ NO ₃	-	1.05	-	1.66	-	-
33	1,2-Benzenedicarboxylic acid, diheptylester	C ₂₂ H ₃₄ O ₄	0.07	-	-	-	-	0.58
34	13-Tosyl-13-aza-16-h exadecanlactam	C ₂₂ H ₃₆ N ₂ O ₃ S	-	-	-	-	0.07	-

Tablo 4. Devamı
Table 4. Continuing

No	Birleşimin adı	Formülü	Katalizörsüz		Al		Fe	
			Hafif yağ	Ağır yağ	Hafif yağ	Ağır yağ	Hafif yağ	Ağır yağ
Poliaromatikler								
35	2-Ethoxy-3-nitroimid azo[1,2-a]pyridine	C ₉ H ₉ N ₃ O ₃	-	0.86	-	1.11	-	-
36	Perdeutero Benzophenone	C ₁₃ D ₁₀ O	-	-	-	-	0.07	0.58
37	9H-Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	0.93	4.25	0.14	4.95	0.48	9.39
38	4-Nitrophenylanthrani late	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₄	-	-	-	-	-	0.58
39	1-Benzyl-2-cyano-3-piperideine (minor epimer B)	C ₁₃ H ₁₄ N ₂	-	-	-	-	-	1.19
40	Benzamide,N-(3-nitrophenyl)-4-fluoro	C ₁₃ H ₉ FN ₂ O ₃	0.07	-	-	-	-	-
41	Ethanedione, diphenyl	C ₁₄ H ₁₀ O ₂	0.07	0.55	-	1.09	-	0.59
42	Ethanedione, diphenyl	C ₁₄ H ₁₀ O ₂	-	0.53	-	0.56	0.03	0.58
43	Mazindol	C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂ O	-	1.11	-	1.12	-	-
44	N-Benzyl-1-(3'-methoxy-5-hydroxyphenyl)propan-2-amine	C ₁₇ H ₂₁ NO ₂	0.07	-	-	-	-	-
45	(-)-azodi-(1-methyl-2-phenylethane)	C ₁₈ H ₂₂ N ₂	-	-	-	-	0.04	-
46	2-Phenoxy-4-(phenylsulfonyl)-5-(p-tolyl)furan	C ₂₃ H ₁₈ O ₄ S	1.08	4.75	0.22	6.06	-	-
47	2-(4-Chlorophenyl)-2-(1-imidazolyl)-1,3-diphenylpropane	C ₂₄ H ₂₁ ClN ₂	0.14	-	-	-	0.07	-
48	Bisisoflavan	C ₃₀ H ₂₆ O ₂	-	-	-	-	-	1.21
49	Di[9,10-bis(,3-dithiol-2-ylideme)-9,10-dihydro-2-anthracenylmethyl]malonate	C ₄₅ H ₂₈ O ₄ S ₈	-	-	-	-	-	0.59
50	3-(4-Chlorophenyl)-4,6-dimethoxy-2,7-di[3-(4-chlorophenyl)-4,6-dimethoxyindol-7-ylmethyl]indole	C ₅₀ H ₄₂ Cl ₃ N ₃ O ₆	-	0.56	-	0.56	-	1.75
51	5,10,15-trisbenzoyloxy-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethylporphyrin	C ₅₇ H ₅₈ N ₄ O ₆	0.07	0.56	-	0.56	0.04	1.19
52	2,3,5,6,7,8,9-Heptaphenyl-1,4-di(p-tolyl)fluorenone	C ₆₉ H ₅₀	0.03	-	-	-	-	-
53	9-Hydroxy-2,3,5,6,7,8-hexaphenyl-1,4-di(p-tolyl)fluorenone	C ₆₉ H ₅₀ O	-	1.45	-	1.68	-	2.42
Oksijenli								
54	Furan	C ₄ H ₄ O	0.07	-	0.03	-	-	-
55	1,3-Propanediol, 2-(hydroxymethyl)-2- methyl-	C ₅ H ₁₂ O ₃	-	0.56	-	1.10	-	-
56	2-Ethoxy-3-nitroimid azo[1,2-a]pyridine	C ₉ H ₉ N ₃ O ₃	-	-	-	-	-	2.39
57	5-methoxycarbonylethylthio-1,2,3-thiadiazole4-carboxylic acid	C ₇ H ₈ N ₂ O ₄ S ₂	0.14	1.35	-	2.24	0.04	-
58	Tricyclo[5.2.1.0(2,6)]decyl-8-acetamide	C ₁₂ H ₁₉ N	0.07	0.56	-	1.12	-	-
59	6-Carbamoyl-2-(diethylamino)-5methyl-4Hthieno[2,3-d][1,3]oxazin-4-on	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₃ S	0.35	-	-	-	-	-
60	Ethyl6-O-acetyl-2,3,4-trideoxy-4-piperidino-à-d-erythro-hex-2-enopyranoside	C ₁₅ H ₂₅ NO ₄	0.29	-	-	-	-	-
61	(+)-E-(1R*,2S*)-1-[1,2,8,8-Tetramethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydronaphthalen-2-yl)ethanone oxime	C ₁₆ H ₂₇ NO	-	-	-	-	-	0.58
62	Gibberellic acid	C ₁₉ H ₂₂ O ₆	-	-	-	-	-	0.60
Alifatikler								
63	Thiourea	CH ₄ N ₂ S	0.35	2.05	0.28	2.81	0.04	2.36
64	Thiocyanic acid, methyl ester	C ₂ H ₃ NS	-	-	0.03	-	-	-
65	Ethanethioamide	C ₂ H ₅ NS	0.21	-	0.03	-	0.08	-
66	Propanedinitrile	C ₃ H ₂ N ₂	0.14	-	0.03	-	0.08	-
67	1-Propene, 3-chloro-	C ₃ H ₅ Cl	0.42	2.05	0.19	2.80	0.27	4.76
68	Acetone	C ₃ H ₆ O	-	-	0.14	-	0.07	-
69	Ethanamine, 2-methoxy	C ₃ H ₉ NO	-	-	-	0.56	-	-
70	2-Butenedinitrile, (E)-	C ₄ H ₂ N ₂	0.07	-	-	0.55	-	-
71	Mustard Gas	C ₄ H ₈ Cl ₂ S	-	-	-	-	-	0.60
72	2-Butanone	C ₄ H ₈ O	0.14	1.85	0.06	2.20	0.11	-
73	1,1-Dichloroeth Yl-O,O-Dimethyl Phosphonate	C ₄ H ₉ Cl ₂ O ₃ P	-	5.65	-	7.51	-	1.18
74	Ethanol, 2-methoxy-, acetate	C ₅ H ₁₀ O ₃	-	-	-	-	0.07	-
75	1-Iodoisopropyl Acetate	C ₅ H ₉ IO ₂	0.84	0.56	-	1.12	0.26	-
76	3,4-Hexanedione	C ₆ H ₁₀ O ₂	0.07	-	-	-	-	-
77	3-Pentanol, 2-methyl-	C ₆ H ₁₄ O	0.92	-	0.21	-	-	-
78	5-Oxohexanenitrile	C ₆ H ₉ NO	2.00	4.25	0.03	5.49	0.73	3.53
79	Propanedioic acid, methyl-, diethyl ester	C ₈ H ₁₄ O ₄	-	0.55	-	1.09	-	-
80	Octodrine	C ₈ H ₁₉ N	-	-	-	-	-	1.78

Tablo 4. Devamı
Table 4. Continuing

No	Birleşimin adı	Formülü	Katalizörsüz		Al		Fe	
			Hafif yağ	Ağır yağ	Hafif yağ	Ağır yağ	Hafif yağ	Ağır yağ
81	4-Heptanol, 2,6-dimethyl-	C ₉ H ₂₀ O	0.07	-	-	-	0.07	0.59
82	4-Heptanol, 2,6-dimethyl-	C ₉ H ₂₀ O	-	-	-	0.55	-	-
83	Ranitidine	C ₁₃ H ₂₂ N ₄ O ₃ S	-	-	-	-	-	0.59
84	Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	-	-	0.03	-	-	-
85	Hexadeca-1,2,14,15-tetraen-4,13-dione	C ₁₆ H ₂₂ O ₂	0.36	-	-	-	-	-
86	1-(2'-Tetrahydropyran-2-yl)-8-tridecene	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0.36	-	-	-	-	-
87	Nonadecanoic acid	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	0.21	-	-	-	-	-
88	N-Benzyl-N-phenyl-N',N'-dioctadecyl-1,2-p henylenedioxydiacetamide	C ₅₉ H ₉₄ N ₂ O ₄	-	2.25	-	2.77	-	-



Şekil 4. 325 °C'de hafif ve ağır biyo-yağlardaki bileşiklerin karakterizasyonu.

Figure 4. Characterization of compounds in light and heavy bio-oils at 325°C

Tablo 4'de 325°C-30 dakika denemelerinde elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçlarına göre sıvı ürünlerde toplamda 88 farklı kimyasal bileşik tespit edilmiştir. Bu bileşikler farklı özellik ve yapıdadır. Elde edilen bileşiklerin yapıları hakkında daha iyi bir değerlendirme için bu bileşikler Şekil 4'de monoaromatik, poliaromatik, oksijenli, alifatik ve diğerleri olarak sınıflandırılmıştır.

Şekil 4'de görüldüğü üzere 325 °C-30 dk denemesinde elde edilen hafif biyo-yağda katalizörler farklı grup bileşiklerin oluşumunu desteklemiştir. Grafik incelendiğinde en yüksek oranda monoaromatik bileşik Fe katalizörlü varlığındaki denemelerde ve katalizörsüz denemelerde elde edilmiştir. Bu denemelerde en yüksek poliaromatik bileşik katalizörsüz denemelerde tespit edilmiştir. Oksijenli bileşik grubuna bakıldığında ise artan sıcaklıkla Fe katalizörlü varlığında oksijenli bileşik oluşumu gözlemlenmemiştir. Yine alifatik bileşik grupları incelendiğinde sırasıyla en etkili katalizörsüz, Fe ve Al katalizörleri etkili olmuştur.

Şekil 4'de 325 °C sıcaklık ve 30 dakika reaksiyon süreli deneme sonunda elde edilen ağır biyo-yağ içerisindeki bileşikler gruplandırılmıştır. Hafif biyo-yağ ve ağır biyo-yağ içerisinde farklı oranda farklı grup bileşiklerin olması beklenen bir durumdur. Şekil 4 incelendiğinde bu durum daha açık bir şekilde görülmektedir. Ağır biyoyağ içerisinde monoaromatik ve poliaromatik bileşik oluşumu en yüksek oranda Fe, Al ve katalizörsüz denemelerde elde edilmiştir. Oksijenli bileşiklerin oluşumu artan sıcaklığın etkisi ile baskılandığı gözlemlenmiştir. Alifatik bileşikler incelendiğinde Al katalizörlü denemede en yüksek oranda ardından katalizörsüz ve Fe katalizörlü denemelerde elde edilmiştir.

4. Sonuçlar

4. Results

Bu çalışmada, spesifik bir biyokütle (*G. Glabra L.*), kritik altı koşullarda, 300 ile 350 °C arasındaki sıcaklıklarda yüksek basınçlı reaktörde parçalanarak sıvı ve gazlı ürünlere dönüştürülmüştür. Sonuçlara göre en yüksek dönüşüm oranı %95.05 ile 325 °C'de ve en yüksek sıvı ürün verimi %36.52 ile Fe katalizörlü varlığında elde edilmiştir. Deneysel sonuçlardan, sıcaklığın hem dönüşümler hem de sıvı verimleri üzerinde

olumlu bir etkisi olduğu görülmüştür. Bu çalışmalarda *G. Glabra L.* sıvılaştırması için optimum sıcaklık 325 °C olarak bulunmuştur.

Hidrotermal sıvılaştırması sonucunda ortaya çıkan sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları incelendiğinde hidrotermal sıvılaştırma denemeleri sonunda elde edilen sıvı ürünlerin O/C oranları, hammaddenin O/C oranından daha düşüktür. Bu sonuç, hidrotermal sıvılaştırma işlemi sonunda ciddi miktarda oksijen ortamdan uzaklaştırıldığını göstermektedir. Katalizörsüz ve katalizörlü denemeler neticesinde elde edilen sıvı ürünlerin üst ısıl değerleri hammaddenin üst ısıl değerinden yüksek bulunmuştur.

Metal katalizörlerin düşük oksijen içeriğine sahip sıvı ürünler elde etmede etkili olduğu daha önceki bölümlerde ifade edilmişti. (Durak, 2020) tarafından da biyokütle olarak kullanılan *Glycyrrhiza glabra L.* bitkisi homojen katalizör varlığında sıvılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, (Durak, 2020) çalışması ile kıyaslandığında bu çalışmada elde edilen ısıl değerler daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda *Glycyrrhiza glabra L.* bitkisinin metal katalizör varlığında hidrotermal sıvılaştırma yöntemi ile sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır.

Yazar katkısı

Author contribution

Salih GENEL: literatür taraması, metodoloji, deneysel çalışmalar, ilgili tabloların/şekillerin hazırlanması ve yorumlanması, bulgular ve sonuç kısmının şekillendirilmesi, makalenin düzenlenmesi ve revizyon süreçlerinin yürütülmesi.

Etik beyanı

Declaration of ethical code

Bu makalenin yazarı, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması beyanı

Conflicts of interest

Yazar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar

References

- Briens, C., Piskorz, J., & Berruti, F. (2008). Biomass Valorization for Fuel and Chemicals Production -- A Review: *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 6(1). <https://doi.org/doi:10.2202/1542-6580.1674>
- Brunner, G. (2014). *Hydrothermal and supercritical water processes*. Elsevier.
- Cheng, F., Tompsett, G. A., Murphy, C. M., Maag, A. R., Caraballo, N., Bailey, M., Hemingway, J. J., Romo, C. I., Paulsen, A. D., Yelvington, P. E., & Timko, M. T. (2020). Synergistic Effects of Inexpensive Mixed Metal Oxides for Catalytic Hydrothermal Liquefaction of Food Wastes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(17), 6877–6886. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02059>
- Çolak, U., Durak, H., & Genel, S. (2018). Hydrothermal liquefaction of Syrian mesquite (*Prosopis farcta*): Effects of operating parameters on product yields and characterization by different analysis methods. *The Journal of Supercritical Fluids*, 140, 53–61. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.05.027>
- Durak, H. (2014). Bio-oil production from *Glycyrrhiza glabra* through supercritical fluid extraction. *The Journal of Supercritical Fluids*, 95, 373–386. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.08.009>
- Durak, H. (2018). *Trametes versicolor (L.) mushrooms liquefaction in supercritical solvents: Effects of operating conditions on product yields and chromatographic characterization*. *The Journal of Supercritical Fluids*, 131, 140–149. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.09.013>

- Durak, H. (2019). Characterization of products obtained from hydrothermal liquefaction of biomass (*Anchusa azurea*) compared to other thermochemical conversion methods. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 9(2), 459–470. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00379-4>
- Durak, H. (2020). Hydrothermal liquefaction of *Glycyrrhiza glabra* L. (Liquorice): Effects of catalyst on variety compounds and chromatographic characterization. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 42(20), 2471–2484. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1607947>
- Durak, H., & Aysu, T. (2016). Thermochemical liquefaction of algae for bio-oil production in supercritical acetone/ethanol/isopropanol. *The Journal of Supercritical Fluids*, 111, 179–198. <https://doi.org/10.1016/J.SUPFLU.2015.11.021>
- Durak, H., & Genel, S. (2020). Catalytic hydrothermal liquefaction of *Lactuca scariola* with a heterogeneous catalyst: The investigation of temperature, reaction time and synergistic effect of catalysts. *Bioresource Technology*, 309, 123375. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2020.123375>
- Durak, H., & Genel, Y. (2018). Hydrothermal conversion of biomass (*Xanthium strumarium*) to energetic materials and comparison with other thermochemical methods. *The Journal of Supercritical Fluids*, 140, 290–301. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.07.005>
- Durak, H., Genel, S., Durak, E. D., Özçimen, D., & Koçer, A. T. (2022). Hydrothermal liquefaction process of *Ammi visnaga* and a new approach for recycling of the waste process water: cultivation of algae and fungi. *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03221-6>
- Genel, S., Durak, H., Durak, E. D., Güneş, H., & Genel, Y. (2023). Hydrothermal liquefaction of biomass with molybdenum, aluminum, cobalt metal powder catalysts and evaluation of wastewater by fungus cultivation. *Renewable Energy*, 203, 20–32. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.12.030>
- Gollakota, A. R. K., Kishore, N., & Gu, S. (2018). A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1378–1392. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2017.05.178>
- He, W., Li, G., Kong, L., Wang, H., Huang, J., & Xu, J. (2008). Application of hydrothermal reaction in resource recovery of organic wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, 52(5), 691–699. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2007.11.003>
- Huntley, M. E., & Redalje, D. G. (2007). CO₂ Mitigation and Renewable Oil from Photosynthetic Microbes: A New Appraisal. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 12(4), 573–608. <https://doi.org/10.1007/s11027-006-7304-1>
- Klass, D. L. (1998). Chapter 2 - Biomass as an Energy Resource: Concept and Markets. In D. L. Klass (Ed.), *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals* (pp. 29–50). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-012410950-6/50004-0>
- KOÇER, N., & Ayhan, Ü. (2007). Doğu anadolu bölgesinin biyokütle potansiyeli ve enerji üretimi. *Fırat Üniversitesi Doğu Araştırmaları Dergisi*, 5(2), 175–181.
- Kumar, M., Olajire Oyedun, A., & Kumar, A. (2018). A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1742–1770. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.270>
- Li, N., Wei, L., bibi, R., Chen, L., Liu, J., Zhang, L., Zheng, Y., & Zhou, J. (2016). Catalytic hydrogenation of alkali lignin into bio-oil using flower-like hierarchical MoS₂-based composite catalysts. *Fuel*, 185, 532–540. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2016.08.001>
- Long, H., Li, X., Wang, H., & Jia, J. (2013). Biomass resources and their bioenergy potential estimation: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26, 344–352. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.035>
- Peterson, A. A., Vogel, F., Lachance, R. P., Fröling, M., Antal Jr, M. J., & Tester, J. W. (2008). Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub-and supercritical water technologies. *Energy & Environmental Science*, 1(1), 32–65. <https://doi.org/10.1039/B810100K>
- Tekin, K., Karagöz, S., & Bektaş, S. (2012). Hydrothermal liquefaction of beech wood using a natural calcium borate mineral. *The Journal of Supercritical Fluids*, 72, 134–139. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.08.016>

- Toor, S. S., Rosendahl, L., & Rudolf, A. (2011). Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy*, 36(5), 2328–2342. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2011.03.013>
- Wang, S., Dai, G., Yang, H., & Luo, Z. (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 33–86. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.peccs.2017.05.004>
- Wise, L. E., & Jahn, E. C. (1952). *Wood Chemistry* (Issue 1. c.). Books on Demand. <https://books.google.com.tr/books?id=bErVAAAAMAAJ>
- Zhao, B., Li, H., Wang, H., Hu, Y., Gao, J., Zhao, G., Ray, M. B., & Xu, C. C. (2021). Synergistic effects of metallic Fe and other homogeneous/heterogeneous catalysts in hydrothermal liquefaction of woody biomass. *Renewable Energy*, 176, 543–554. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.05.115>