

Atf İçin: Genel, S. ve Durak, H. (2023). Crambe Orientalis Bitkisinin Hidrotermal Yöntemle NaF/Al₂O₃ Katalizörü Varlığında Sıvılaştırılması, Katalizör Oranının Sıvı Ürün İçeriğine Etkisi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1826-1837.

To Cite: Genel, S. & Durak, H. (2023). Liquefaction Of Crambe Orientalis Plant In The Presence Of NaF/Al₂O₃ Catalyst By Hydrothermal Method, The Effect Of Catalyst Ratio On Liquid Product Content. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 13(3), 1826-1837.

Crambe Orientalis Bitkisinin Hidrotermal Yöntemle NaF/Al₂O₃ Katalizörü Varlığında Sıvılaştırılması, Katalizör Oranının Sıvı Ürün İçeriğine Etkisi

Salih GENEL^{1*}, Halil DURAK²

Öne Çıkanlar:

- Katalizör sentezi,
- Biyo enerji eldesi,
- Hafif ve Ağır biyo-yağ
- Enerji değeri

Anahtar Kelimeler:

- Biyo yakıt
- Crambe orientalis
- Hidrotermal sıvılaştırma
- NaF

ÖZET:

Hidrotermal sıvılaştırma, yüksek basınç ve sıcaklık altında biyokütlenin sulu ortamda sıvılaştırılması işlemidir. Bu işlem, biyokütlenin enerji ve malzeme dönüşümü için çevre dostu bir yöntem olarak kabul edilmektedir. HTL işlemi için uygun katalizörlerin seçimi oldukça önemlidir. Katalizörler, HTL işlemi verimliliğini artırarak daha yüksek kaliteli ürünler elde etmeyi ve aynı zamanda enerji tüketimini azaltarak çevre dostu bir süreç sağlamayı mümkün kılar. Yapılan çalışmada Crambe orientalis bitkisinin hidrotermal sıvılaştırılmasında katalizör olarak NaF/Al₂O₃ kullanılmıştır. Alüminaya yüklenen NaF miktarına göre 3 farklı katalizör sentezlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 325 °C bekleme süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir. Katalizörlerin ağırlıkça miktarlarının sıvı ürün elementel içeriği üzerindeki etkisi incelenmiştir. En yüksek enerji değeri, NaF-2 katalizörü varlığında ağırlıkça %25'lik oranda elde edilmiştir.

Liquefaction of Crambe Orientalis Plant in The Presence of NaF/Al₂O₃ Catalyst by Hydrothermal Method, The Effect of Catalyst Ratio on Liquid Product Content

Highlights:

- Catalyst synthesis
- Bio-energy recovery
- Light and Heavy bio-oil
- Energy value
-

Keywords:

- Biyo fuel
- Crambe orientalis
- Hydrothermal liquefaction
- NaF

ABSTRACT:

Hydrothermal liquefaction is the process of liquefying biomass in an aqueous medium under high pressure and temperature. This process is recognized as an environmentally friendly method for energy and material conversion of biomass. The selection of suitable catalysts for the HTL process is very important. Catalysts make it possible to obtain higher quality products by increasing the efficiency of the HTL process and at the same time to provide an environmentally friendly process by reducing energy consumption. In the study, NaF/Al₂O₃ was used as a catalyst in the hydrothermal liquefaction of Crambe orientalis plant. Three different catalysts were synthesized according to the amount of NaF loaded on the alumina. The reaction temperature was determined as 325 °C and the holding time was 30 minutes. The effect of the amount by weight of the catalysts on the elemental content of the liquid product was investigated. The highest energy value was obtained at a rate of 25% by weight in the presence of NaF-2 catalyst.

¹ Salih GENEL ([Orcid ID: 0000-0003-4279-9976](https://orcid.org/0000-0003-4279-9976)), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Özalp Meslek Yüksekokulu, Van, Türkiye

² Halil DURAK ([Orcid ID: 0000-0003-3052-6751](https://orcid.org/0000-0003-3052-6751)), Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Van, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Salih GENEL, e-mail: sgenel@yyu.edu.tr

Bu çalışma Salih GENEL'in doktora tezinden üretilmiştir.

GİRİŞ

Biyokütle enerjisi geleneksel olarak organik malzemelerin (orman atıkları, evsel ve endüstriyel atıklar, tarımsal ürünler) yakılması yoluyla elde edilir. Bu enerji kaynağı, atık yönetimi için de bir çözüm olabilirken, düşük karbon salımı nedeniyle de önemli bir alternatif olarak değerlendirilmektedir. Ayrıca biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi sırasında, çevreye zararlı atıklar oluşmaz. Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi ayrıca sera gazı salınımını azaltır. Biyokütle enerjisi, dünya genelinde birçok alanda kullanılmaktadır. Biyokütle enerjisi, elektrik enerjisi, ısıtma, soğutma ve araç yakıtı üretiminde kullanılabilir. Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi, fosil yakıtların kullanımını ve enerji bağımlılığını azaltır (Durak ve Genel, 2018).

Biyokütle, termokimyasal (yakma, gazlaştırma) ve biyolojik (anaerobik) yöntemlerle enerjiye ve enerji yoğunluğu yüksek yeni maddelere dönüştürülmektedir. Termokimyasal dönüşümde ısı etkisiyle biyokütleyi oluşturan birimler daha küçük moleküllere parçalanmaktadır. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümünde genel olarak dört proses kullanılır. Bu prosesler piroliz, hidrotermal sıvılaştırma (HTS), yakma ve gazlaştırmadır. Yakma işlemi geleneksel olarak malzemenin ısı elde etmek için oksijenli ortamda yakılmasıdır. Gazlaştırma ve piroliz işleminde ise inert ortamda sürükleyici bir gaz yardımıyla yüksek sıcaklıkta biyokütle parçalanır gaz ya da sıvı ürün ağırlıklı maddeler elde edilir. HTS, genellikle kritik altı su koşullarında yüksek basınç altında gerçekleştirilir (Elliott ve ark., 1991). Bu işlem sonucunda organik bir sıvı ürün olan biyo-yag elde edilir. HTS işlemi, fosil yakıtların jeolojik oluşum sürecine benzer, ancak biyokütlenin yeraltında uzun yıllar boyunca yüksek sıcaklık ve basınca maruz kalmasıyla meydana gelmesi yerine, HTS çok daha kısa sürede sıvı yakıt elde etmeyi mümkün kılar. HTS, suyun benzersiz ve çevreci bir çözücü olması, işlemin ıslak biyokütleye uygulanabilmesi, biyokütlenin kurutulma zorunluluğunun olmaması, düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilmesi ve yüksek enerji verimliliği nedeniyle ilgi çekmektedir. HTS'nin en önemli dezavantajı, yüksek basınç kullanımının oluşturacağı maliyet ve risktir. Bu nedenle, HTS işlemi için ekonomik ve teknik olarak uygun bir ortam oluşturulması gerekmektedir (Kumar ve ark., 2018).

HTS işleminde, katalizörler, reaksiyon hızını artırmak ve ürün kalitesini iyileştirmek için kullanılır. Katalizörler, kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini kolaylaştırarak, sıcaklık ve basınç gereksinimlerini azaltarak ürün oluşumunun daha düşük sıcaklık ve basınç parametrelerinde gerçekleşmesini sağlar. Ayrıca, katalizörler, ürün seçiciliğini artırarak ve istenmeyen yan reaksiyonların oluşumunu engelleyerek ürün kalitesini artırır. HTS prosesinde katalizör kullanımıyla biyokütle yapısında bulunan oksijen ve azot uzaklaştırılarak enerji değeri yüksek sıvı ürün elde denebilir (Genel ve ark., 2023). HTS işlemi için farklı türlerde katalizörler kullanılabilir. En yaygın katalizörler arasında asit veya bazik katı yüzeyler, metal hidroksitler, zeolitler ve karbon bazlı katalizörler yer almaktadır. Katalizör seçimi, işlem koşullarına ve kullanılan biyokütleye bağlı olarak değişir (Liu ve ark., 2006).

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

Meşe ağacının Ni katalizörü varlığında hidrotermal sıvılaştırılmasının incelendiği bir çalışmada reaksiyon sıcaklığı 280-330 °C, bekleme süresi ise 10-30 dakika olarak belirlenmiştir. Katalizörsüz ve katalizörlü yapılan denemelerin sonunda katalizör eklenmesinin ürün verimini ve içeriğini olumlu yönde etkilediği görülmüştür (de Caprariis ve ark., 2020).

Diğer bir çalışmada, lignoselülozik biyokütle, katalitik hidrotermal sıvılaştırma ile sıvı ürünlere dönüştürülmüştür. Bu çalışmada heterojen katalizör olarak Zn, Fe ve Zn+ Fe kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı (220, 240, 260, 280, 300 °C), reaksiyon süresini 0, 5, 10, 15, 20, 30 dakika olarak belirlenmiştir. Dene sonuçlarına göre, hafif biyo-yag ve ağır biyo-yag verimleri için Fe'nin en etkili katalizör olduğu

ve gaz + sulu faz ürünleri için en etkili katalizör sisteminin Zn + Fe olduğu tespit edilmiştir. Monoaromatik oluşumunda Fe katalizörü, poliaromatik ve alifatik bileşik oluşumunda Zn katalizörü, oksijen bileşikleri oluşumunda Zn+ Fe katalizör sistemi etkilidir (Durak ve Genel, 2020).

Glycyrrhiza glabra L. hidrotermal sıvılaştırma yöntemi kullanılarak 250°C, 300°C ve 350°C'de katalizörlü (H₃BO₃, ZnO) ve katalizörsüz sıvı ve katı ürünlere dönüştürülmüştür. En yüksek dönüşüm oranı 350 °C'de H₃BO₃ katalizörü kullanılarak, %35.73 (ağırlık) olarak elde edilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre sıvı ürünlerin (hafif biyo-yağ, ağır biyo-yağ) enerji değerleri 21.87 ile 31.78 MJ/kg arasında, katı ürünlerin enerji değerleri ise 16.22 ile 18.28 MJ/kg arasında değişmektedir (Durak, 2020).

Prosopis farcta bitkisinin HTS yöntemiyle dönüşümünün incelendiği bir çalışmada reaksiyon sıcaklığı 250, 300, 350 °C olarak belirlenmiş katalizör olarak H₃BO₃, Na₂B₄O₇·10H₂O, NaOH kullanılmıştır. Yapılan denemeler sonunda katalizörlerin ürün içeriği üzerinde etkili olduğu görülmüştür. En yüksek sıvı ürün verimi, %35.69 ile tinal katalizörü ile 350°C'de elde edilmiştir (Çolak ve ark., 2018).

Son yıllarda istenilen ürün verimini artırmak, daha kontrollü bir reaksiyon ortamı sağlamak ve daha az malzeme tüketmek için birçok farklı alanda destekli katalizörler kullanılmaktadır (Durak ve ark., 2022). HTS koşulları altında reaksiyon ortamına sızmayı önlemek için daha kararlı destek yapıları tercih edilir. Bu yapılar arasında aktif karbon, titanyum oksit ve alümina vb. bulunmaktadır. Bu yapılar arasında alümina geniş yüzey alanı, yüksek sıcaklık kararlılığı ve düşük maliyeti ile dikkat çekmektedir. Farklı metal yapıların alüminaya bağlandığı ve HTS'de katalizör olarak kullanıldığı birçok çalışma yapılmıştır. Bir çalışmada, arıtma çamurunun HTL'sinde alümina ve atapuljit bazlı heterojen katalizörler (Co/γ-Al₂O₃, Co-Mo/γ-Al₂O₃, Co/atapuljit ve Co-Mo/atapuljit) kullanılmıştır. Denemeler, bimetalik katalizörün daha etkili olduğunu ve özellikle Co-Mo/ATP'nin biyo-yağ üretimi ve özelliği açısından en iyi performansı sunduğunu gösterdi. Bu süreçte kullanılan tüm katalizörler, fenollerin ve hidrokarbonların oluşumunu destekledi (G. Wang ve ark., 2022). Yapılan bir çalışmada Nannokloropsisin HTL'sinde Ni-alümina bazlı (Ni/γ-Al₂O₃, Ni-Cu/γ-Al₂O₃, Ni-Re/γ-Al₂O₃ ve Ni-Cu-Re/γ-Al₂O₃) katalizörler kullanılmıştır. sp. Tüm katalizörlerin S'yi elimine ettiği ve ayrıca N ve O oranını azalttığı belirlendi. Ayrıca mono-, bi- ve tri-metalik Ni-Cu-Re katalizörlerinin farklı reaksiyon yolları izlediği belirlendi (Pongsiriyakul ve ark., 2021). Benzer bir çalışmada, Spirulina'dan beş farklı iki işlevli katalizör (NiO/SAPO-34, NiO/ZSM-5, NiO/USY, NiO/γ-Al₂O₃ ve NiO/SiO₂) varlığında HTL ile biyoyakıt üretimi araştırıldı. Katalizörlerin ürün verimi ve içeriğinde etkili olduğu belirlenmiştir (H. Wang ve ark., 2020). Başka bir çalışmada, biyokütlenin HTL'sinde potasyum florür katkılı alümina katalizörü (KF/Al₂O₃) kullanılmıştır. Çalışmada reaksiyon sıcaklığı 250, 300 ve 350 °C, reaksiyon süresi 15, 30 ve 60 dakika olarak belirlenmiştir. KF/Al₂O₃ katalizörünün biyo-yağ verimini iyileştirdiği ve kömür oluşumunu baskıladığı belirlendi. Biyo-yağ verimi en yüksek olan katalizör miktarı %20'dir. Elde edilen biyo-yağlarda aldehitler, ketonlar, fenoller, asitler ve esterler tespit edilmiştir (Alper ve ark., 2019). KF/Al₂O₃ katalizörü önceki çalışmalarda birçok farklı organik sentez reaksiyonunda kullanılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda KF/Al₂O₃ katalizörünün biyokütlenin HTS' da kullanılabilceği sonucuna varılmıştır (Bo ve ark., 2007; Boz ve ark., 2009). Literatür çalışmalarında KF/Al₂O₃ katalizörünün HTL ve diğer kimyasal proseslerdeki katalitik etkinliği incelendiğinde, NaF/Al₂O₃ katalizörünün HTL ve farklı kimyasal proseslerde katalizör olarak kullanılabilceği düşünülerek bu çalışma planlanmıştır.

MATERYAL VE METOT

Materyal

Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak Crambe orientalis bitkisi kullanılmıştır. Crambe orientalis, 40-120 cm boylarında, çok dallı, gevşek çiçek salkımına sahip 500-2800 metre rakımda tarıma açılmamış yerlerde, nadas alanları ve kuru yamaçlar gibi geniş bir alanda doğal olarak yetişebilen çok yıllık bir bitkidir. Ülkemizde Crambe orientalis İç Anadolu, Doğu Anadolu ve Güney–Doğu Anadolu’da yetişmektedir. Crambe orientalis bitkisi Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi yerleşkesinde (Coğrafi koordinatlar, Enlem: 38 34' 34" K Boylam: 43 17' 78" D) toplanmıştır. Çalışmalarda biyokütle kaynağı olarak kullanılan crambe orientalis bitkisi denemelerde kullanılmadan önce çeşitli ön işlemlerden geçirilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Öncelikle toplanan bitki sapları yapraklarından ayrılmış ve küçük parçalara bölünerek gölgede yaklaşık 45 gün süreyle kurutulmuştur. Daha sonra kurutulan bu numuneler çelik bıçaklı bitki öğütücü değirmende öğütülerek 40 ve 60 mesh'lik elekten geçirilerek eleme işlemi yapılmıştır. Ardından 60 mesh elek üzerinde kalan numuneler plastik kaplarda hava almayacak şekilde saklanmıştır. Denemelere başlamadan önce hammadde farklı analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Biyokütlenin nem, ekstraktif, lignin, selüloz, hemiselüloz ve kül analizleri yapılmıştır. Bu analizlerde tappi T222, T202, T264 ve T211 yöntemleri kullanılmıştır (Genel, 2022).

Denemelerde kullanılan crambe orientalis bitkisine ait içerik ve elementel analiz sonuçları yapılan analizler ve hesaplamalar ile bulunmuştur. Sonuçlar Tablo 1 de görülmektedir (Genel, 2022). Elementel analiz sonucunda dulong formülüne göre enerji değeri 13.89 Mj/kg olarak hesap edilmiştir.

Çizelge 1. Crambe orientalis analiz

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

Yöntem

Katalizör Hazırlama

Katalizör sentezinde kullanılan maddeler Al₂O₃ (Merck) NaF (≥99.0%) Sigma-Aldrich den temin edilmiştir. Diğer kullanılan maddeler analitik saflıktadır. Hidrotermal sıvılaştırma prosesi için kullanılan katalizör ve sentez yöntemi literatür çalışmaları dikkate alınarak yapılmıştır (Genel, 2022). Yapılan çalışmada destek yüzeyine metal tuz yüklemesi yapılmıştır. Katalizör destek materyali olarak asidik alüminyum oksit (Al₂O₃) kullanılmıştır. Daha önce yapılan farklı bir çalışmada asidik alümina üzerine KF yüklemesi yapılmıştır (Alper ve ark., 2019). Bu çalışma prosedürleri dikkate alınarak ilk kez NaF/Al₂O₃ katalizörü sentezlenmeye çalışılmıştır. NaF/Al₂O₃ katalizörü ıslak emdirme yöntemi ile literatür çalışmasına göre hazırlanmıştır (Genel, 2022). Sentez işleminde 0.1431 mol (6 g) Sodyum florür

deiyonize su (200 mL) içinde çözüldü. Ardından, sürekli mekanik karıştırma altında çözeltiye 0.125 mol (~12.75 g) Al₂O₃ deiyonize su (25 mL) ile beraber ilave edildi. 24 saat oda sıcaklığında mekanik karıştırıcıda karıştırmaya devam edilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda destek materyaline (Al₂O₃) yüklenen Tuz (NaF) oranı dikkate alınarak üç farklı katalizör sentezlenmiştir. Bunlar ağırlıkça %10, %30 ve %50 lik NaF/Al₂O₃ içeren katalizörlerdir. Sentezlenen NaF/Al₂O₃ katalizörleri, oda sıcaklığında plastik bir şişede saklandı ve hidrotermal deneyleri için kullanıldı. Elde edilen katalizör karakterizasyonunda SEM-EDX ve XRD analiz yöntemleri kullanılmıştır. Daha kolay anlaşılması için %10 luk NaF/Al₂O₃ katalizörü: NaF-1, %30luk NaF/Al₂O₃ katalizörü: NaF-2 ve %50 lik NaF/Al₂O₃ katalizörü ise NaF-3 olarak isimlendirilmiştir (Genel, 2022).

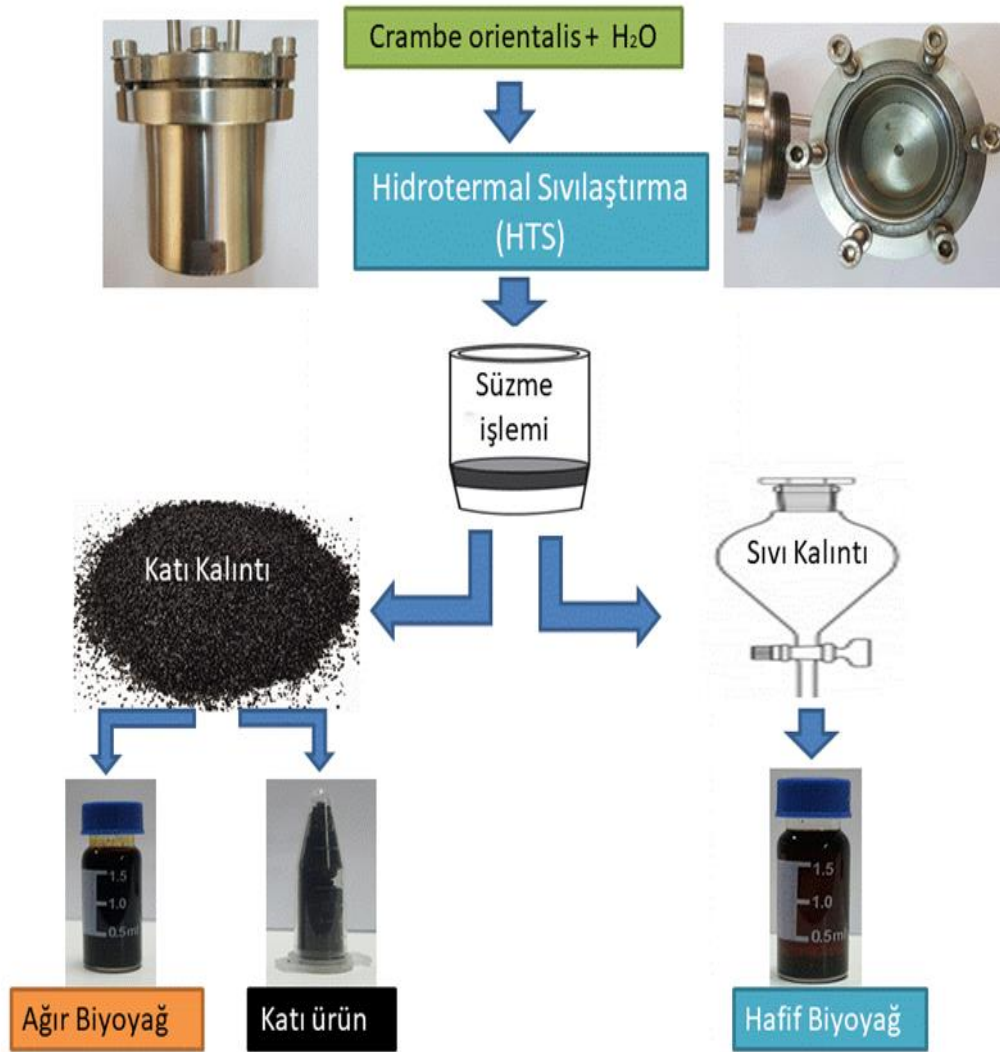
Biyokütlenin hidrotermal dönüşümü

Hidrotermal sıvılaştırma deneyleri, Şekil 1 de görülen 316 paslanmaz- 4140 alaşım reaktör sisteminde (100 ml hacimli) gerçekleştirilmiştir. Reaktör maksimum 360 °C sıcaklıkta ve maksimum 25 MPa basınçta çalışacak şekilde tasarlanmıştır (Genel, 2022).



Şekil 1. Hidrotermal denemelerin yürütüldüğü reaktör sistemi

DeneySEL çalışma basamakları şekil 2 de görülmektedir. Denemelere başlanmadan önce su ve hammadde reaktöre eklenir ve karıştırılır ardından katalizör bu sisteme dahil edilerek karıştırma yapılır. Daha sonra reaktör kapatılır ve içerisinden azot gazı geçirilerek reaktör içerisindeki hava süpürülür. Ardından reaktör kapatılarak ısıtıcıya yerleştirilir. Belirlenen reaksiyon parametreleri sonunda deneySEL işlem tamamlanır. Reaktör oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulur. Daha sonra sistem açılır ve süzme işlemi yapılır. Sıvı kısım dietil eterle sıvı-sıvı ekstraksiyonu yapılarak rotary evaporatör ile hafif biyo-yağ olarak isimlendirilen sıvı elde edilir. Ardından katı kalıntı aseton ile yıkanır rotary evaporatör ile Ağır biyo-yağ elde edilir (Genel, 2022). NaF-1, NaF-2, NaF-3 katalizörlerinin ağırlıkça %10, %25 ve %50 oranında kullanılmasıyla 325 °C de 30 dakika bekleme süresi ile denemeler yürütülmüştür. Bu denemeler sonunda elde edilen hafif biyo-yağ ve ağır biyo-yağın elementel analizi yapılarak sonuçlar kıyaslanmıştır.



Şekil 2. Hidrotermal sıvılaştırma deneysel aşamaları

BULGULAR VE TARTIŞMA

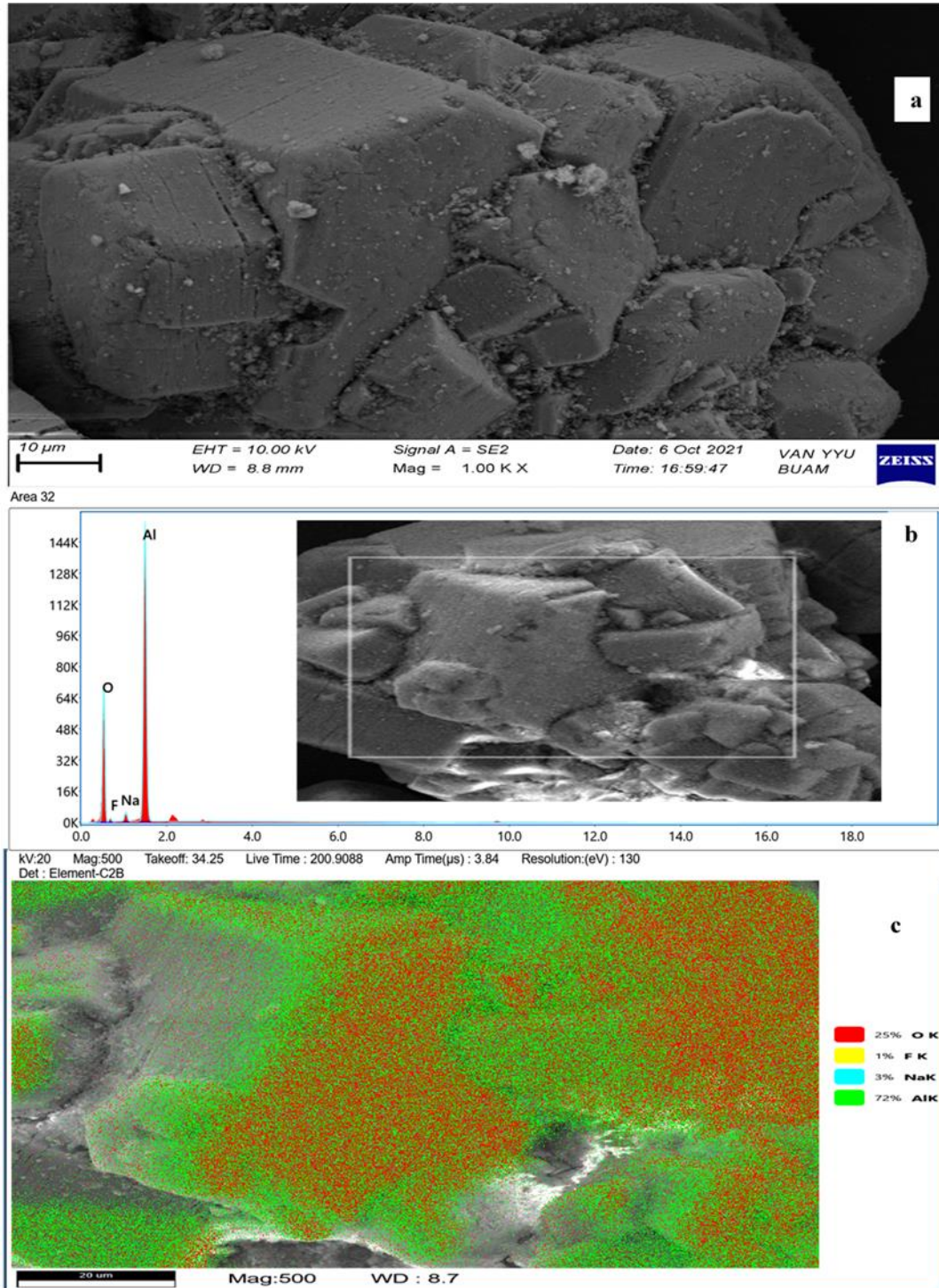
NaF-1, NaF-2 ve NaF-3 katalizörlerinin karakterizasyonu

NaF-1, NaF-2 ve NaF-3 katalizörlerine ait SEM, SEM-EDX ve SEM-EDS görüntüleri aşağıda Şekil 3-5 de gösterilmiştir (Genel, 2022). Katalizörün karakterize edilmesi için yapılan SEM, SEM-EDX ve SEM-EDS analizleri incelendiğinde katalizörün yüzey yapısı ve yüzeyde yer alan bileşenlerin dağılımları görülmektedir. Analiz sonuçlarına göre O ve Al yüzeyde beklenildiği üzere büyük bir alan kaplamaktadır. Yeni eklenen Na ve F bu alanlar içerisinde dağılım göstermiştir. Na ve F dağılımları destek materyali ve yüklenen birimlerin oranlarına göre değişim gösterebilir.

NaF-2 katalizörüne ait SEM-EDX ve SEM-EDS görüntüleri aşağıda Şekil 4.'de gösterilmiştir (Genel, 2022). Yüzeyde yer alan en yüksek orandaki birimler Al ve O dir bu birimler arasına yeni eklenen Na ve F iyi bir dağılım göstermiştir.

NAF-3 katalizörüne ait SEM-EDX ve SEM-EDS görüntüleri Şekil 5'de gösterilmiştir (Genel, 2022). Yüzeyde yeni eklenen Na ve F birimlerinin iyi dağılım gösterdikleri görülmüştür.

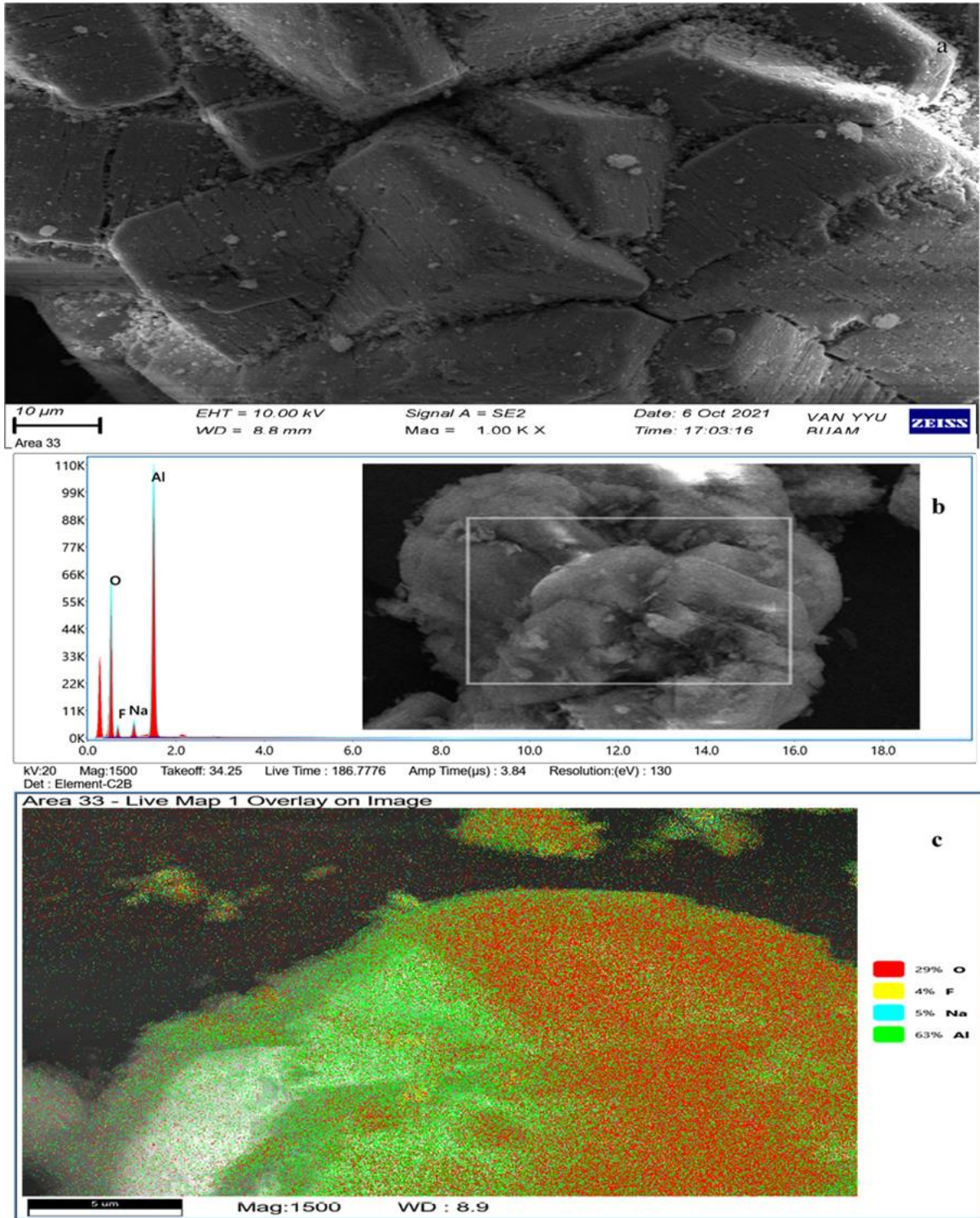
Tablo 2'de 325 °C'de ve 30 dk reaksiyon süreli kütlece %10, %25 ve %50 oranlarındaki denemelerde elde edilen sıvı ürünlerin ve kıta kalıntının elemental analiz sonuçları ve ısıl değerleri görülmektedir.



Şekil 3. NaF-1 SEM, SEM-EDX, SEM-EDS görüntüleri

325 °C'de NaF-1 katalizörünün hafif biyo-yağ için en yüksek karbon oranı değerleri sırası ile kütlece %25 oranda (63.46), %10 oranda (62.99) ve kütlece %50 oranda (62.90) ile elde edilmiştir. 325 °C'de NaF-2 katalizörünün hafif biyo-yağ için en yüksek karbon oranı değerleri sırası ile kütlece %50 oranda (62.62), kütlece %10 oranda (62.50) ve kütlece %25 oranda (61.35) ile elde edilmiştir. 325°C'de NaF-3 katalizörünün hafif biyo-yağ için en yüksek karbon oranı değerleri sırası ile kütlece %25 oranda (62.64), kütlece %50 oranda (61.77) ve kütlece %10 oranda (61.63) olarak elde edilmiştir (Genel, 2022).

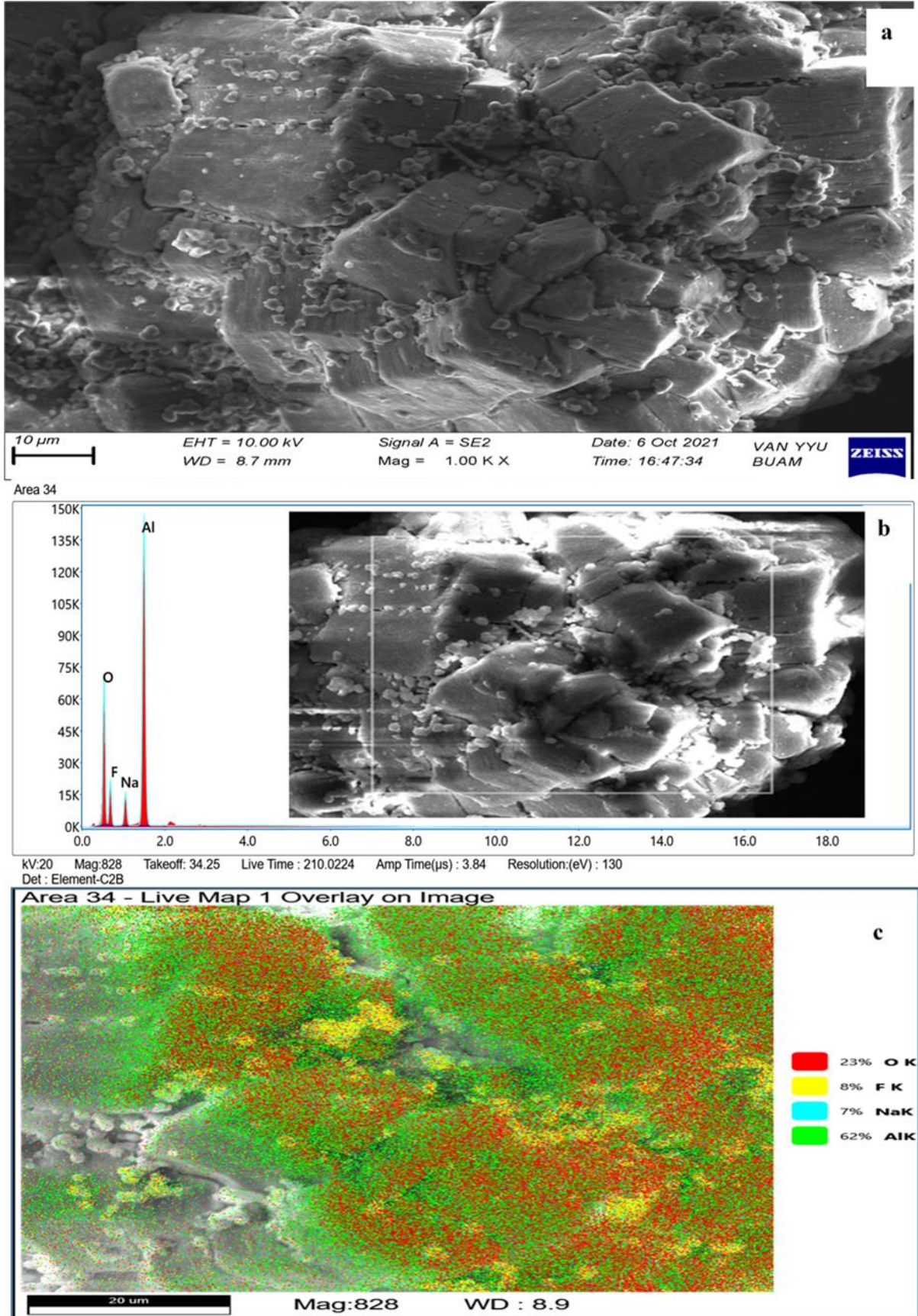
Ağır biyo-yağ için en yüksek karbon oranı değerleri sırası ile 325 °C'de NaF-1 için sırası ile kütlece %10 oranda (63.37), kütlece %50 oranda (61.67) ve %25 oranda (60.11) ile elde edilmiştir.



Şekil Hata! Belgede belirtilen stilde metne rastlanmadı.. NaF-2 SEM, SEM-EDS, SEM-EDX görüntüleri

NaF-2 katalizörü ağır biyo-yağ için en yüksek karbon oranı değerleri sırası ile kütlece %25 oranda (65.98), kütlece %50 oranda (61.87), kütlece %10 oranda (59.64) ile elde edilmiştir. NaF-3 katalizörü ağır biyo-yağ için en yüksek karbon oranı değerleri sırası ile kütlece %10 oranda (66.42), kütlece %50 oranda (59.54) ve kütlece %25 oranda (57.27) olarak elde edilmiştir.

Hammadde olan Crambe Orientalis'in enerji değeri 13.89 MJ/kg bulunmuştur. Tablo 2'de elde edilen sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları ve üst ısıl değerleri görülmektedir (Genel, 2022). 325 °C'de ve kütlece %10, %25, %50'lik katalizörlü denemelerde elde edilen tüm sıvı ve katı ürünlerin üst ısıl değeri hammaddenin üst ısıl değerinden daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 5. NaF-3 SEM, SEM-EDX, SEM-EDS görüntüleri

Liquefaction of Crambe Orientalis Plant in The Presence of NaF/Al₂O₃ Catalyst by Hydrothermal Method, The Effect of Catalyst Ratio on Liquid Product Content

Çizelge 2. 325 °C-30 dk. kütlece %10, %25 ve %50'lik katalizörlü denemelerde sıvı ürünlerin elementel analiz sonuçları

325 °C	NaF-1		NaF-2		NaF-3	
	HBY	ABY	HBY	ABY	HBY	ABY
Kütlece %10	62.99	63.37	62.50	59.64	61.63	66.42
H	6.30	6.91	6.54	6.96	6.31	7.40
N	1.25	1.48	1.18	1.25	1.28	1.43
O	29.46	28.24	29.78	32.15	30.79	24.75
H/C (molar oran)	1.19	1.30	1.25	1.39	1.22	1.33
O/C (molar oran)	0.35	0.33	0.36	0.40	0.38	0.28
Isıl değer MJ/kg	25.09	26.32	25.22	24.42	24.40	28.69
Kütlece %25						
C	63.46	60.11	61.35	65.98	62.64	57.27
H	7.81	6.71	6.93	7.92	6.71	7.04
N	1.18	1.37	1.39	1.43	1.21	1.19
O	27.55	31.81	30.33	24.67	29.45	34.51
H/C (molar oran)	1.47	1.33	1.35	1.43	1.28	1.46
O/C (molar oran)	0.33	0.40	0.37	0.28	0.35	0.45
Isıl değer MJ/kg	27.78	24.28	25.29	29.31	25.56	23.31
Kütlece %50						
C	62.90	61.67	62.62	61.87	61.77	59.54
H	6.71	7.40	6.57	7.22	6.51	6.80
N	1.313	1.47	1.27	1.30	1.42	1.26
O	29.07	29.47	29.54	29.62	30.30	32.40
H/C (molar oran)	1.27	1.43	1.25	1.39	1.26	1.36
O/C (molar oran)	0.35	0.36	0.35	0.36	0.37	0.41
Isıl değer MJ/kg	25.73	26.23	25.35	26.00	24.82	24.12

SONUÇ

Hidrotermal sıvılaştırma (HTL), biyokütlerin sıvı veya gaz yakıtlarına dönüştürülmesi için etkili bir yöntemdir. Bu yöntem diğer teknolojilere göre daha yüksek bir verimlilik sağlar ve daha az atık üretir. Katalizörler, HTL işleminde reaksiyon hızını artırmak ve reaksiyon sıcaklığını düşürmek için kullanılır. Katalizörler ayrıca reaksiyon verimliliğini artırarak ürün miktarını da artırır. Bu nedenle, uygun katalizörlerin seçimi, HTL işlemi verimliliği için oldukça önemlidir. Crambe orientalis, HTL işlemi için uygun bir biyokütle kaynağı olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca, NaF/Al₂O₃ katalizörü, sıvı ürün içeriği üzerinde etkili olmuştur. Yapılan denemelerde, kullanılan biyokütlenin kütlece %10, %25 ve %50 oranında katalizör kullanılmıştır. NaF-1 katalizörü varlığında en yüksek hafif biyo-yağ oranı sırası ile kütlece %25, %50 ve %10 katalizörleri için 27.78, 25.73 ve 25.09 olarak elde edilmiştir. Aynı şekilde en yüksek ağır biyo-yağ oranı sırası ile kütlece %10, %50 ve %25 katalizörleri için 26.32, 26.23 ve 24.28 olarak elde edilmiştir. NaF-2 katalizörü varlığında en yüksek hafif biyo-yağ oranı sırası ile kütlece %50, %25 ve %10 katalizörleri için 25.35, 25.29 ve 25.22 olarak elde edilmiştir. Aynı şekilde en yüksek ağır biyo-yağ oranı sırası ile kütlece %25, %50 ve %10 katalizörleri için 29.32, 26.00 ve 24.42 olarak elde edilmiştir. NaF-3 katalizörü varlığında en yüksek hafif biyo-yağ oranı sırası ile kütlece %25, %50 ve %10 katalizörleri için 25.56, 24.82 ve 24.40 olarak elde edilmiştir. Aynı şekilde en yüksek ağır biyo-yağ oranı sırası ile kütlece %10, %50 ve %25 katalizörleri için 28.69, 24.12 ve 23.31 olarak elde edilmiştir. Tüm bu sonuçlar göz önüne alınca NaF 1-2-3 katalizörleri için en uygun miktar kütlece %25 olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, HTL işlemi, organik materyallerin sıvı veya gaz yakıtlarına dönüştürülmesi için çevre dostu ve etkili bir yöntemdir. Katalizörler, HTL işlemi verimliliğini artırarak daha yüksek kaliteli ürünler elde etmeyi ve aynı zamanda enerji tüketimini azaltarak çevre dostu bir süreç sağlamayı mümkün

kılar. Bu nedenle, HTL işlemi ve katalizörlerinin kullanımı, enerji üretimi ve diğer endüstriler için önemli bir potansiyel taşımaktadır.

TEŞEKKÜR

Yapılan bu çalışma Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Doktora çalışması olarak yürütülmüş ve bu çalışmadaki öncül veriler kullanılarak yazılmıştır. Bu çalışma, YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından FDK-2020-9219 no'lu proje olarak desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Yazar Katkısı

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan eder.

KAYNAKLAR

- Alper, K., Tekin, K., ve Karagöz, S. (2019). Hydrothermal Liquefaction of Lignocellulosic Biomass Using Potassium Fluoride-Doped Alumina. *Energy ve Fuels*, 33(4), 3248–3256. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b04381>
- Bo, X., Guomin, X., Lingfeng, C., Ruiping, W., ve Lijing, G. (2007). Transesterification of Palm Oil with Methanol to Biodiesel over a KF/Al₂O₃ Heterogeneous Base Catalyst. *Energy ve Fuels*, 21(6), 3109–3112. <https://doi.org/10.1021/ef7005035>
- Boz, N., Degirmenbasi, N., ve Kalyon, D. M. (2009). Conversion of biomass to fuel: Transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano- γ -Al₂O₃ as catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(3), 590–596. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.026>
- Çolak, U., Durak, H., ve 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>
- de Caprariis, B., Bracciale, M. P., Bavasso, I., Chen, G., Damizia, M., Genova, V., Marra, F., Paglia, L., Pulci, G., Scarsella, M., Tai, L., ve 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. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.136215>
- Durak, H. (2020). Hydrothermal liquefaction of *Glycyrrhiza glabra* L. (Licorice): 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., ve 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., ve 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>

- Elliott, D. C., Beckman, D., Bridgwater, A. V., Diebold, J. P., Gevert, S. B., ve Solantausta, Y. (1991). Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983-1990. *Energy ve Fuels*, 5(3), 399–410.
- Genel, S. (2022). Biyokütlenin piroliz ve hidrotermal yöntemle farklı katalizör sistemleri kullanılarak sivilaştırılması, elde edilen ürünlerin karakterizasyonu. *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Durak, H., Genel, S., Durak, E. D., Özçimen, D., ve 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*, 1-17. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03221-6>
- Genel, S., Durak, H., Durak, E. D., Güneş, H., ve 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/10.1016/j.renene.2022.12.030>
- Kumar, M., Olajire Oyedun, A., ve 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>
- Liu, A., Park, Y., Huang, Z., Wang, B., Ankumah, R. O., ve Biswas, P. K. (2006). Product Identification and Distribution from Hydrothermal Conversion of Walnut Shells. *Energy ve Fuels*, 20(2), 446–454. <https://doi.org/10.1021/ef050192p>
- Pongsiriyakul, K., Kiatkittipong, W., Adhikari, S., Lim, J. W., Lam, S. S., Kiatkittipong, K., Dankeaw, A., Reubroycharoen, P., Laosiripojana, N., Faungnawakij, K., ve Assabumrungrat, S. (2021). Effective Cu/Re promoted Ni-supported γ -Al₂O₃ catalyst for upgrading algae bio-crude oil produced by hydrothermal liquefaction. *Fuel Processing Technology*, 216, 106670. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106670>
- Wang, G., Zhang, J., Yu, J., Zhu, Z., Guo, X., Chen, G., Pedersen, T., Rosendahl, L., Yu, X., ve Wang, H. (2022). Catalytic hydrothermal liquefaction of sewage sludge over alumina-based and attapulgite-based heterogeneous catalysts. *Fuel*, 323, 124329. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124329>
- Wang, H., Tian, W., Zeng, F., Du, H., Zhang, J., ve Li, X. (2020). Catalytic hydrothermal liquefaction of *Spirulina* over bifunctional catalyst to produce high-quality biofuel. *Fuel*, 282, 118807. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118807>