



Hidrotermal sıvılaştırma ile malta eriği çekirdeklerinden biyo-yakıt eldesi

Hydrothermal liquefaction for bio-fuel production from loquat seeds

Koray Alper^{1*} , Betül Ercan²

¹Kimya ve Kimyasal İşleme Teknolojileri Bölümü, Çaycuma Gıda ve Tarım Meslek Yüksekokulu, Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak, Türkiye.

korayalpr@gmail.com

²Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Karabük Üniversitesi, Karabük, Türkiye.

betulusta@karabuk.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 15.12.2024
Kabul Tarihi/Accepted: 11.03.2025

Düzeltilme Tarihi/Revision: 10.02.2025

doi: 10.5505/pajes.2025.93903
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak malta eriği çekirdekleri hidrotermal işlemle sıvılaştırılmıştır. Hidrotermal sıvılaştırma deneyleri 250, 300, 350 °C sıcaklıklarda farklı reaksiyon sürelerinde (5, 15, 30, 60 dk.) ve farklı başlangıç basınçlarında (5, 10 ve 20 bar) gerçekleştirilmiştir. Deneyel parametrelerin elde edilen hafif ve ağır biyo-yag verimleri ve biyo-çar verimlerine etkisi incelenmiştir. Hafif ve ağır biyo-yaglar elementel analiz ve gaz kromatografisi kütle spektrometresi ile karakterize edilmişlerdir. İncelenen üç parametreden ürün dağılımını etkileyen en önemli parametrenin sıcaklık olduğu görülmüştür. Sıcaklık ve basınçtaki artış genelde biyo-çar verimini azaltırken hafif ve ağır biyo-yag verimine azalmaya neden olmuştur. Biyo-yagların üst ısı değerleri 27 MJ/kg olarak bulunmuştur. Hem hafif hem de ağır biyo-yag oksijen içeren hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Bu çalışma atık biyokütle olan malta eriği çekirdeklerinin hidrotermal sıvılaştırma ile biyo-yag ve biyo-çara dönüştürülebileceğini ortaya koymuştur. Biyo-yag iyileştirilmeden sonra yakıt olarak veya kimyasal hammadde kaynağı olarak kullanılabilir. Biyo-çarlar katı yakıt veya adsorbent olarak kullanım potansiyeline sahiptir.

Anahtar kelimeler: Malta eriği çekirdeği, Hidrotermal sıvılaştırma, Hafif biyo-yag, Ağır biyo-yag, Biyo-çar.

Abstract

In this study, Loquat seeds were used as a biomass source and liquefied by hydrothermal process. Hydrothermal liquefaction experiments were carried out at various temperatures (250, 300, 350 °C), reaction times (5, 15, 30, 60 min.) and, initial pressures (5, 10 and 20 bar). The effect of experimental variables on product yields was examined. Light and heavy bio-oils were characterized by elemental analysis and gas chromatography-mass spectrometry. of the three parameters examined, it was observed that the most important parameter affecting product distribution was temperature. The increase in temperature and pressure generally decreased the bio-char yield, while it caused a decrease in the yield of light and heavy bio-oil. The higher heating value of bio-oils was found to be 27 MJ/kg. Both light and heavy bio-oil consist of hydrocarbons containing oxygen. This study revealed that Loquat seeds, which are waste biomass, can be converted into bio-oil and bio-char by hydrothermal liquefaction. After bio-oil upgrading, bio-oil can be used as fuel or as a source of chemical materials. Bio-char have the potential to be used as solid fuels or adsorbents.

Keywords: Loquat seed, Hydrothermal liquefaction, Light bio-oil, Heavy bio-oil, Bio-Char, Gas chromatography-Mass spectrometry.

1 Giriş

Yeni dünya adıyla da bilinen malta eriği (*Eriobotrya japonica* Lindl.) Rosaceae familyasına ait subtropikal bir bitkidir [1]. Çin ve Japonya'da uzun zamandan beri yetiştirilmekte olan malta eriği günümüzde Akdeniz bölgesi, Avustralya, Güney Afrika, Güney Amerika, Kaliforniya ve Hindistan dahil olmak üzere çeşitli bölgelerde yetiştirilmektedir [2]. Malta eriği genelde taze olarak tüketilmekle birlikte reçel yapılarak da tüketilmektedir. Bu meyve önemli oranda çekirdeğe sahiptir. Bu çekirdekler genellikle atılmaktadır. Bu çekirdekler atık biyokütle olup alternatif bir lignoselülozik biyokütle örneğidir. Lignoselülozik biyokütellerden değerli kimyasalların ve yakıtların üretimi önemlidir. Çünkü lignoselülozik biyokütle atmosferde en bol bulunan tek yenilenebilir karbon kaynağıdır [3],[4]. Lignoselülozik biyokütle termokimyasal dönüşüm yöntemleri ile yakıt ve kimyasallara dönüştürülebilmektedir. Hidrotermal sıvılaştırma en önemli termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden birisidir. Bu işlemde lignoselülozik biyokütle genelde 280-300 °C sıcaklıklarda hidrotermal sıvılaştırma işlemi ile biyo-yaglara dönüştürülmektedir [5]. Hidrotermal işlemin pirolize göre avantajları daha düşük sıcaklıklarda ve daha

kısa reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmesi, nem içeriği yüksek her türlü biyokütleyle uygun olması şeklinde sıralanabilir [6]. Literatürde meyve çekirdeklerinden hidrotermal yöntemle biyo-yag ve biyo-çar eldesi üzerine yapılmış çalışmalar bulunmaktadır [7]-[9]. Yedro ve arkadaşları üzüm çekirdeklerinin hidrotermal sıvılaştırmasını 250, 300 ve 340 °C'de 1 sa.'lik reaksiyon süresinde gerçekleştirmişlerdir [7]. Hafif biyo-yag verimi %8.1-15.7 arasında ağır biyo-yag verimi ise kütlece %10.6-16.2 arasında ve biyo-çar kütlece %25.6-35.8 arasında bulunmuştur. Maksimum hafif (kütlece %15.7) ve ağır biyo-yag (kütlece %16.2) verimine 340 °C'de ulaşılmıştır.

Wang ve arkadaşlarının gerçekleştirdikleri bir başka çalışmada litsea çekirdekleri hidrotermal sıvılaştırma yöntemi ile 250-350 °C sıcaklıkta, 30-120 dk. reaksiyon sürelerinde, 0.5-4.5 g reaktör yüklemesiyle katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirmişlerdir [8]. Katalizör olarak Na₂CO₃ kütlece %2-10 aralığında kullanılmıştır. Sıcaklığın biyo-yag verimine etkisi önemli olduğu ve en yüksek biyo-yag veriminin %56.9 olduğu ve 290 °C, 60 dk. reaksiyon süresinde, 2.5 g reaktör yüklemesiyle gerçekleştirildiği rapor edilmiştir. Na₂CO₃ kullanımı biyo-yag veriminde azalmaya yol açmıştır.

*Yazışılan yazar/Corresponding author

Bir başka çalışmada Aykaç ve ark. jujuba çekirdeklerinden hidrotermal sıvılaştırma ile biyo-yag ve biyo-çar elde etmişlerdir [9]. Hidrotermal sıvılaştırma deneyleri 280-320 °C sıcaklıklarda 10 dk. bekleme süresinde katalizörlü ve katalizörsüz olarak gerçekleştirmişlerdir. Katalizör olarak kütlece %5-20 metal karbonat katalizörleri kullanmışlardır. Biyo-yag verimi sıcaklıktan önemli derecede etkilenirken reaksiyon süresinden etkilenmediği ve katalizör kullanımının biyo-yag verimini arttırdığı rapor edilmiştir. Biyo-yag verimi en fazla kütlece %9.9 olup 300 °C ve 10 dk. reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Katalizör kullanımı ile biyo-yag verimleri önemli oranda artmıştır.

Yukarıda söz edilen literatürdeki çalışmalardan anlaşılabileceği üzere biyokütle çeşidine, sıcaklık, süre, katalizör kullanımı gibi deneysel parametrelerin hidrotermal sıvılaştırmadan elde edilen biyo-yag ve biyo-çar verimine önemli ölçüde etki ettiği görülmüştür. Mevcut çalışmada malta eriği çekirdeklerinin hidrotermal sıvılaştırmasında deneysel parametrelerin biyo-yag ve biyo-çar verimlerine ve içeriğine etkisi incelenmiştir. Bunun için Malta eriği çekirdekleri 200-350 °C, 5-60 dk. reaksiyon sürelerinde, 5-20 bar başlangıç azot gazı basınçlarında hidrotermal yöntemle sıvılaştırılmıştır. Biyo-yagların bileşenleri gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) ve elementel analiz cihazıyla belirlenmiştir. Biyo-çarların elementel analizi yapılmıştır.

2 Materyal ve metot

2.1 Kullanılan hammadde

Malta eriği çekirdekleri Karabük'te bulunan yerel bir firmadan alınmış ve <0.45 mm parçacık boyutuna öğütülerek kullanılmıştır. Biyokütle bileşen analizleri daha önce literatürde sunulan bir metot ile yapılmıştır [10]. Tablo 1'de malta eriği çekirdeğinin özellikleri sunulmuştur.

Tablo 1. Malta eriği çekirdeğinin özellikleri.

Table 1. Properties of loquat seeds.

Kısmi analiz (ağ. %)	Nem	84.5
	Uçucu madde	72.62
	Sabit karbon ^a	15.49
	Kül	3.44
Elementel analiz (ağ. %)	C	42.49
	H	6.24
	N	1.09
	O ^b	50.18
	ÜİD (MJ/kg)	14.31
Kimyasal analiz (ağ. %)	Ekstraktif madde	10.32
	α-selüloz	22.16
	Holoselüloz	56.62
	Lignin	38.65

^aFark [100 - (Nem (%) + Uçucu madde (%) + Kül (%))]

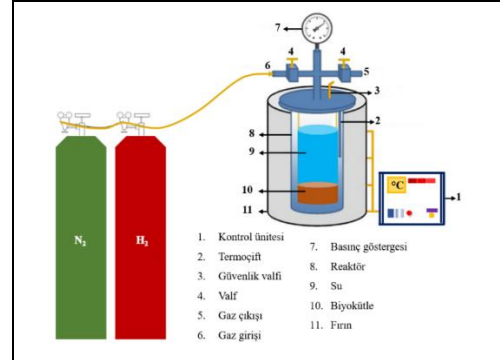
^bFark [100 - (C (%) + H (%) + N (%))]

ÜİD: Üst ısı değeri

2.2 Deneysel çalışmalar

Biyokütleden hidrotermal yöntemle yakıtların ve değerli bileşiklerin elde edilmesi işlemi, yüksek basınç reaktöründe gerçekleştirilmiştir. Reaktör, paslanmaz çelikten imal edilmiş 500 mL kapasiteli bir hazneye sahiptir. En yüksek 500 °C sıcaklık ve 345 bar basınçta çalışabilmeye müsaade eder. Ayrıca, ayarlanabilir hızda motorlu bir karıştırıcıya ve bir soğutma sistemine sahiptir. Reaktöre bağlı termocift ve barometre ile sırasıyla sıcaklık ve basınç ölçümleri

gerçekleştirilir. Deneysel çalışmalara inert bir ortam sağlamak için cihaza azot gazı bağlanmıştır. Şekil 1'de Parr/USA marka 4575 reaktörün şeması gösterilmiştir.



Şekil 1. Hidrotermal işlem reaktörünün şematik gösterimi.

Figure 1. Schematic representation of the hydrothermal process reactor.

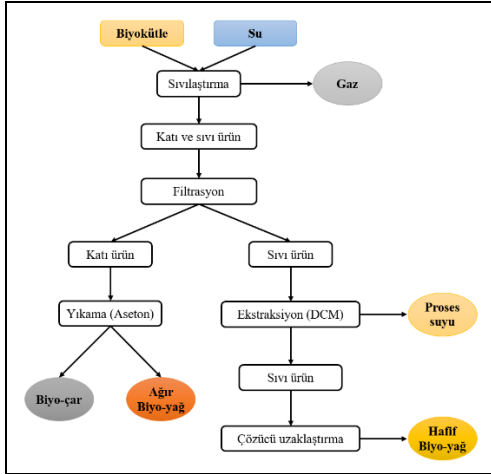
Hidrotermal sıvılaştırma işlemlerinde reaktör içerisine nem içeriği düşürmüş 15 g malta eriği çekirdeği eklenmiş ve 150 mL ultra saf su ilavesiyle reaktör kapatılmıştır. Kapatılan hazne içerisine azot gazı basılarak ortamdaki oksijen uzaklaştırılmış ve 200, 250, 300 ve 350 °C sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Biyo-yag veriminin en fazla olduğu sıcaklıkta reaksiyon süresi (5, 15, 30 ve 60 dk.) ve basınç (5, 10, ve 20 bar) çalışmaları yapılmıştır.

Bu şartlarda deneyler yapıldıktan sonra reaktör oda sıcaklığına getirilerek ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal işlem sonrası reaktördeki çözelti 50 mL ultra saf su ile yıkanarak bir behere alınmıştır. Çözelti, katı ve sıvı ürünleri ayırmak için vakum altında süzülür. Süzünü ayırma hunisine alınarak eşit miktarda diklorometan (DCM) ile ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon sonrası DCM çözeltisine susuz sodyum sülfat (Na₂SO₄) ilave edilerek içerisinde bulunan eser miktardaki su uzaklaştırılıp ardından süzülür. Süzünü bir balona alınarak fazla DCM vakum altında 40 °C sıcaklıkta döner buharlaştırıcı yardımıyla uçurulmuş kalan viskoz sıvı (hafif biyo-yag) tartılarak miktarı not edilmiştir. Filtre kağıdındaki katı ürün ve reaktör 150 mL aseton ile yıkanarak çözelti toplanmıştır. Çözelti vakum altında filtre kağıdı ile süzülür. Süzme işlemi sonrası sıvı karışım bir balona alınarak eser miktardaki suyu uzaklaştırmak için susuz sodyum sülfat (Na₂SO₄) kullanılmıştır. Daha sonra süzünü bir balona alınmış ve fazla asetonun vakum altında uçurulmasından sonra elde edilen viskoz sıvı (ağır biyo-yag) tartılarak kaydedilmiştir. Toplam biyo-yag, hafif ve ağır biyo-yagın beraber tartılması sonrası elde edilen miktardır. Filtre kağıdı üzerinde kalan katı madde biyo-çar 103±2 °C'ye 4 sa. kurutulduktan sonra ve oda koşullarında tartılarak miktarı kaydedilmiştir. Biyokütleden elde edilen ürünlerin işlem prosedürü Şekil 2'de gösterilmiştir. Hafif biyo-yag, ağır biyo-yag ve biyo-çar verimlerinin yüzdesi aşağıdaki denklemlerle belirlenmiştir:

$$\text{Biyoçar verimi (ağ. \%)} = \frac{\text{katı ürün (gr)}}{\text{kuru hammadde (gr)}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Hafif biyoyag verimi (ağ. \%)} = \frac{\text{DCM ekstrakt (gr)}}{\text{kuru hammadde (gr)}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Ağır biyoyag verimi (ağ. \%)} = \frac{\text{Aseton ekstraktı (gr)}}{\text{kuru hammadde (gr)}} \times 100 \quad (3)$$



Şekil 2. Hidrotermal sıvılaştırma sonunda ürünlere uygulanan ekstraksiyon prosedürü.

Figure 2. Extraction procedure applied to products after hydrothermal liquefaction.

2.3 Analizler

Biyokütle dönüşüm süreciyle elde edilen ürünlerin elementel analizleri LECO CHNS-932 cihazı ile yapılmıştır. Bu analizde karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) miktarları cihazdan alınmış; oksijen (O) yüzdesi ise bu üç elementin yüzden çıkarılması ile hesaplanmıştır. Numunelerin üst ısı değeri, aşağıda verilen Dulong formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Üst Isıl Değeri (ÜİD)} = 0.338C + 1.428(H - O/8) + 0.095S \quad (4)$$

Elde edilen sıvı ürünler, GC-MS (Agilent 6890) cihazıyla analiz edilmiş ve ayırma işlemi için 30 m uzunluğunda ve 0.25 mm çapında olan kapiler kolon (Agilent HP-5ms) kullanılmıştır. Bu kolon, %5 fenil metil siloksan fazına sahip olup, düşük sızıntı özellikleri sayesinde kütle spektrometrisi analizleri için idealdir. Analiz sırasında, enjeksiyon sıcaklığı 280 °C'ye sabitlenmiş ve sürükleyici olarak helyum gazı (13.9 mL/dk.) kullanılmıştır. Analiz için cihazın fırın sıcaklık programı aşağıdaki şekilde uygulanmıştır:

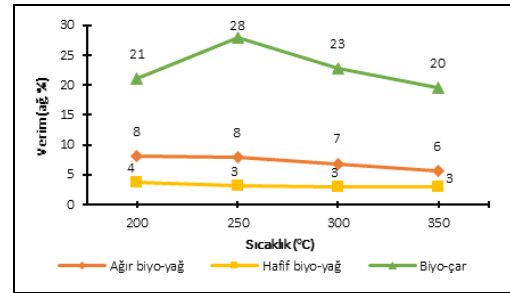
- Başlangıçta, fırın sıcaklığı 40 °C'ye sabitlenmiş ve 5 dk. Tutulmuştur,
- Sonra, 2 °C/dk. ısıtma süresiyle sıcaklık 170 °C'ye sabitlenmiş ve 5 dk. Bekletilmiştir,
- Daha sonra, 5 °C/dk. ısıtma süresiyle sıcaklık 270 °C'ye sabitlenmiş ve 10 dk. bekletilmiştir.
- Son olarak, 5 °C/dk. ısıtma süresiyle 280 °C'ye sıcaklık sabitlenmiş ve 5 dk. süreyle bekletilmiştir.

Bu sıcaklık programı, biyo-yag örneklerinin bileşenlerinin etkin bir şekilde ayrıştırılmasını sağlamıştır. Kolondan çıkan iyonlaştırılmış moleküller, elektron çarpışma iyonizasyonu modunda çalışan Agilent 5973 kütle dedektörüne yönlendirilmiştir. Biyo-yaglardaki bileşiklerin bağlı tanımlamaları Ulusal Standartlar ve Teknoloji Enstitüsü (NIST) kütle spektrumu kütüphanesiyle toplanan verilen karşılaştırılarak yapılmıştır.

3 Sonuçlar ve tartışma

Şekil 3'te malta eriği çekirdeğinin hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen ürün dağılımına sıcaklığın etkisi görülmektedir. Sıcaklığın 250°C'den 300°C'ye çıkarılması

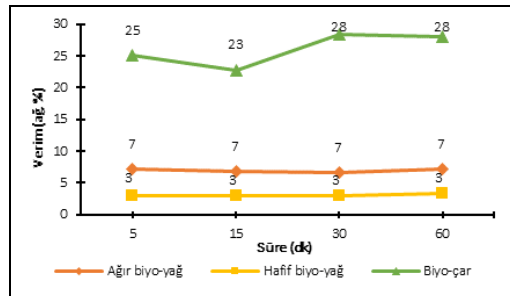
ile katı ürün verimi ağ. %28'den ağ. %22.8'e 350 °C'ye çıkarılması ile ağ. %19.5'a düşmüştür. Biyokütle'nin hidrotermal sıvılaştırılması ile daha önce yapılan çalışmalar sıcaklıktaki artışların katı ürün verimlerini azalttığını rapor etmişlerdir [11],[12]. Hem ağır hem de hafif biyo-yag verimi en yüksek 250 °C'de elde edilmiştir. Bu sıcaklıktaki biyo-yag verimi ağ. %11 olarak kaydedilmiştir. Sıcaklığın artırılması ile hem ağır biyo-yag veriminde hem de hafif biyo-yag veriminde azalma görülmüştür. Sıcaklıktaki artışla biyo-yagın kısmen parçalandığı ve bu ürünlerin gaza dönüştüğü düşünülmektedir. Biyokütle'nin hidrotermal sıvılaştırılmasındaki ürün dağılımını (biyo-yag verimi ve katı ürün verimi) sıcaklık, süre, basınç, biyokütle/su oranı, reaksiyon atmosferi gibi birçok parametre etkilemektedir [5]. Bu nedenle optimum biyo-yag verimi biyokütle tipine, sıcaklık, süre başlangıç basıncı ve diğer parametrelere bağlı olarak değişiklik gösterebilir.



Şekil 3. Hidrotermal sıvılaştırılma sonucu elde edilen ürün dağılımına sıcaklık etkisi (t=15 dk, PN₂=10 bar).

Figure 3. The effect of temperature on product distribution obtained through hydrothermal liquefaction. (t=15 min, PN₂=10 bar).

Şekil 4'te malta eriği çekirdeğinin hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen ürün dağılımına reaksiyon süresinin etkisi görülmektedir. Reaksiyon süresinin biyo-yag verimine etkisinin az olduğu görülmektedir. Toplam biyo-yag verimleri ağ. %9.5 ile 10.4 arasında değişiklik göstermiştir. En düşük katı ürün verimi (ağ. %22) ise 15 dk. reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Önceki çalışmalar genelde kısa reaksiyon sürelerinde biyo-yag verimlerinin yüksek olduğunu rapor etmişlerdir [13]. Çünkü uzun reaksiyon sürelerinde oluşan biyo-yagın bir kısmı gaz ürüne dönüşeceğinden verimde azalmalar görülmüştür.

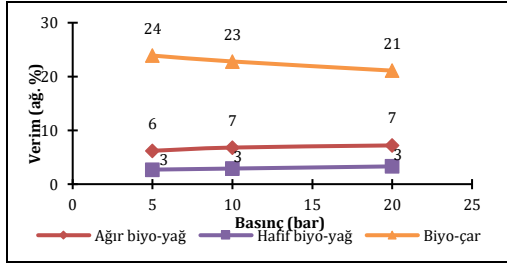


Şekil 4. Hidrotermal sıvılaştırılma sonucu elde edilen ürün dağılımına reaksiyon süresi etkisi (T: 300 °C, PN₂=10 bar).

Figure 4. The effect of reaction time on product distribution obtained through hydrothermal liquefaction. (T: 300 °C, PN₂=10 bar).

Şekil 5'te malta eriği çekirdeğinin hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen ürün dağılımına basıncın etkisi görülmektedir. Kritik altı hidrotermal sıvılaştırmada 200°C

üstü sıcaklıklarda suyu sıvı halde tutmak için yeterli başlangıç basıncının uygulanması gerekmektedir [14]. Bu nedenle 5 bar ile 20 bar arasında değişen giriş basınçları uygulanmış, biyo-yag ve biyo-çar verimleri değişimleri araştırılmıştır. Toplam biyo-yag verimleri basınca bağlı olarak ağırlık %8.9-10.5 arasında değişmiştir. Basınç arttıkça biyo-yag veriminde azalma meydana gelmiştir. Biyo-yag verimi en fazla ağırlık %10.5 olarak bulunmuştur. 5 bar başlangıç basıncında biyo-çar verimi ağırlık %23.9 iken basıncın 20 bar çıkarılması ile ağırlık %21.1'e düştüğü görülmüştür.



Şekil 5. Hidrotermal sıvılaştırılma sonucu elde edilen ürün dağılımına basıncın etkisi (T: 300 °C, t=15 dk).

Figure 5. The effect of pressure on product distribution obtained through hydrothermal liquefaction. (T: 300 °C, t=15 min).

Biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılmasında sıcaklık, basınç ve sürenin etkisi incelendiğinde, biyo-yag ve katı ürün verimine en çok etki eden parametrenin sıcaklık olduğu görülmektedir. Hidrotermal dönüşümde reaksiyon hızının sıcaklık tarafından etkilendiği düşünülmektedir.

Tablo 2'de malta eriği çekirdeğinin hidrotermal işlem sonrasında biyo-yag ve biyo-çarların elementel analizleri sunulmuştur.

Tablo 2. Hidrotermal sıvılaştırılma sonucunda biyo-yagların ve biyo-çarların analiz verileri (T: 300 °C, t=15 dk, PN₂=10 bar).

Table 2. Analysis data of bio-oils and bio-chars obtained from hydrothermal liquefaction. (T: 300 °C, t=15 min, PN₂=10 bar).

Analiz sonuçları	Ham madde	Biyo-çar	Hafif Biyo-yag	Ağır Biyo-yag
Ca	42.49	56.21	65.20	66.22
H ^a	6.24	5.10	6.98	6.50
N ^a	1.09	2.03	1.04	1.84
O ^c	50.18	36.66	26.78	25.44
H/C ^b	1.76	1.09	1.28	1.18
O/C ^b	0.89	0.49	0.31	0.29
ÜİD	14.31	19.73	27.22	27.13

^a ağırlık %

^b atomik oran

^c farktan {100-[C (ağırlık %) + H (ağırlık %) + N (ağırlık %)]}

ÜİD: Üst Isıl Değer (MJ/kg)

Karşılaştırma amacı ile hammadde olarak kullanılan malta eriği çekirdeğine ait elementel analiz, O/C, H/C atomik oranları ve üst ısı değeri de çizelgede gösterilmiştir. Hammadde ile kıyaslandığında hafif biyo-yag, ağır biyo-yag ve katı ürünün karbon içeriğinin hammaddekinden fazla olduğu görülmektedir. En yüksek karbon içeriği %66.22 ile ağır biyo-yag da görülmüştür. Hammadde O/C oranı 0.89 iken ağır ve hafif biyo-yag da bu oran sırasıyla 0.31 ve 0.29 olarak bulunmuştur. O/C atomik orandaki bu azalma hidrotermal sıvılaştırma işleminden sonra önemli ölçüde deoksijenasyon işleminin olduğunu göstermektedir. Biyokütlenin hidrotermal

sıvılaştırması ile ilgili yapılan çalışmalarda hidrotermal sıvılaştırma işleminden sonra önemli ölçüde deoksijenasyonun gerçekleştiğini rapor etmişlerdir [15]-[18]. Üst ısı değeri en fazla 27.22 MJ/kg ile hafif yağda tespit edilmiştir. Ağır biyo-yagdaki H/C atomik oranı hafif biyo-yagından daha azdır. Buda ağır biyo-yagın aromatik içeriğinin hafif biyo-yagından daha fazla olduğunu göstermektedir [19]. Katı ürünün ısı değeri de hammaddeden daha yüksek bulunmuştur.

Tablo 3'te malta eriği çekirdeğinin hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen ağır biyo-yagın içeriği görülmektedir. Ağır biyo-yagda bağlı değeri en fazla olan bileşik 4-hidroksi-4-metil-2-pentanon olmuştur.

Tablo 3. Ağır biyo-yagda belirlenen bileşikler (T: 300 °C, t=15 dk, PN₂=10 bar).

Table 3. Compounds identified in heavy bio-oil. (T: 300 °C, t=15 min, PN₂=10 bar).

Alınma Zamanı (dk.)	Bileşikler	Pik Alanı (%)
5.41	4-Metil-3-penten-2-on	0.68
7.30	4-Hidroksi-4-metil-2-pentanon	83.66
43.36	2,5-bis(1,1-Dimetil)fenol	0.81
73.60	Heksanedionik asit bis(2-etilheksil) ester	6.36
76.70	1,2-Benzendikarboksilik asit mono(2-etilheksil)ester	1.53

Tablo 4'te malta eriği çekirdeğinin hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen hafif biyo-yagda tespit edilen bileşikler görülmektedir. Hafif biyo-yagda çok sayıda oksijen içeren hidrokarbonlar görülmüştür. Bu bileşiklerden fenol, 2,3-dimetil-2-siklopenten-1-on, 2-metil-2-siklopenten-1-on, 2-metil-1,4-benzendiol, oleik asit bileşiklerinin bağlı alanları diğer bileşiklere göre yüksek olduğu görülmektedir. Hafif biyo-yag da gözlenen bu bileşikler biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılmasından elde edilen diğer çalışmalardaki biyo-yaglarda bulunan bileşiklerle benzerlik göstermektedir [9],[20]. Furfural ve ketonların genelde biyokütlenin karbohidrat kısmından, fenolik bileşiklerin ve benzendiollerin genelde lignin kısmından oluşmaktadır. Yağ asitleri ve yağ asidi esterleri biyokütlenin ekstraktif kısmından oluşmaktadır [20].

4 Sonuçlar

Bu çalışmada malta eriği çekirdeğinin hidrotermal sıvılaştırılmasına etki eden parametreler (sıcaklık, başlangıç basıncı, süre) incelenmiştir. Ürün dağılımına en çok etki eden parametrenin sıcaklık olduğu görülmüştür. Biyokütlenin hidrotermal sıvılaştırılmasında biyokütle türüne göre optimum koşulların tespit edilmesi gerekmektedir. Elde edilen biyo-yagların üst ısı değerleri 27 MJ/kg olarak bulunmuştur. Bu çalışma atık bir biyokütle olan malta eriği çekirdeğinden alternatif ve yenilenebilir enerji kaynağı olan sıvı ve katı biyoyakıtların elde edilebileceğini göstermiştir. Elde edilen biyo-yagların verimlerini arttırmak için katalizör kullanımı gelecek çalışmalar için önerilmektedir.

5 Conclusions

This study examines the parameters influencing the hydrothermal liquefaction of loquat seeds, specifically temperature, initial pressure, and duration. Among these factors, temperature was identified as having the most significant influence on product distribution.

Tablo 4. Hafif biyo-yağda belirlenen bileşikler (T: 300 °C, t=15 dk, PN₂=10 bar).
Table 4. Compounds identified in light Bio-Oil (T: 300 °C, t=15 min, PN₂=10 bar).

Alıkonma Zamanı (dk)	Bileşikler	Pik Alanı (%)
4.25	Toluen	1.88
5.03	Siklopentanon	0.61
5.28	Oktan	0.19
6.84	2-Siklopenten-1-on	1.48
8.72	p-Ksilen	0.75
11.59	2-Metil-2-siklopenten-1-on	4.97
12.07	1-(2-Furanil)etanon	2.01
15.87	3-Metil-2-siklopenten-1-on	4.40
17.75	Fenol	7.12
18.12	2,3-Dimetil-2-siklopenten-1-on	7.34
19.64	3,4-Dimetil-2-siklopenten-1-on	0.62
20.47	Benzil alkol	3.50
22.08	2-Metilfenol	1.79
22.85	3-Etil-2-siklopenten-1-on	1.06
23.35	3-Metilfenol	1.89
23.58	2,3,4-Trimetil-2-siklopenten-1-on	1.42
24.21	1,1-Dimetil-4-metilsikloheksan	0.42
25.67	Benzil metil keton	2.64
27.07	2,4-Dimetilfenol	1.05
29.66	4,5,6,6a-Tetrahidro-2(1H)-pentalenon	0.30
33.06	2,3- Dihidro-1H-inden-1-on	0.76
33.56	Hidrokinon	3.82
34.82	1-Metilindan-2-on	0.31
36.56	2-Metil-1,4-benzendiol	5.09
38.82	1-(3-Hidroksifenil)etanon	1.65
39.43	2-Metil-5-hidroksibenzofuran	0.86
40.05	4-Etil-1,3-benzendiol	1.59
40.94	2,3-Dimetilhidrokinon	0.60
42.68	2-Metoksi-4-vinilfenol	0.64
43.26	Butillenmiş Hidroksitoluen	0.83
47.38	3,4-Dihidro-2H-1-benzopiran-2-one	0.99
61.49	n-Heksadekanoik asit	1.51
67.16	Oleik Asit	8.25
73.60	Hekzanedioik asit bis(2-etilheksil) ester	0.99
76.70	1,2-Benzendikarboksilik asit mono(2-etilheksil) ester	0.76

Determining the optimal conditions based on the biomass type is essential in hydrothermal liquefaction processes. The higher heating values of the bio-oils obtained were measured as 27 MJ/kg. This research demonstrates that liquid and solid biofuels, serving as alternative and renewable energy sources, can be produced from loquat seeds, a form of waste biomass. For future studies, the use of catalysts is recommended to enhance the yields of the produced bio-oils.

6 Yazar katkı beyanı

Gerçekleştirilen çalışmada Koray Alper ve Betül Ercan deneysel çalışmalarda, laboratuvar çalışmalarının yapılması, analizlerin gerçekleştirilmesi, literatür taraması, veri toplama, grafiklerin çizimi, yazım ve yorumlanması başlıklarında eşit katkı sunmuşlardır.

7 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

"Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur".
"Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır".

8 Kaynaklar

- [1] Ding CK, Chachin K, Ueda Y, Imahori Y, Wang, CY. "Metabolism of phenolic compounds during loquat fruit development". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(6), 2883-2888, 2001.
- [2] Ferreres F, Gomes D, Valentão P, Gonçalves R, Pio R, Chagas EA, Andrade PB. "Improved loquat (*Eriobotrya japonica* Lindl.) cultivars: Variation of phenolics and antioxidative potential". *Food Chemistry*, 114(3), 1019-1027, 2009.

- [3] Isikgor FH, Becer CR. "Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers". *Polymer chemistry*, 6(25), 4497-4559, 2015.
- [4] Segers B, Nimmegeers P, Spiller M, Tofani G, Grojzdek E J, Dace E, Billen P. "Lignocellulosic biomass valorisation: A review of feedstocks, processes and potential value chains, and their implications for the decision-making process". *Royal Society of Chemistry Sustainability*, 2, 3730, 2024.
- [5] Alper K, Tekin K, Karagöz S, Ragauskas AJ. "Sustainable energy and fuels from biomass: a review focusing on hydrothermal biomass processing". *Sustainable Energy & Fuels*, 4(9), 4390-4414, 2020.
- [6] Tekin K, Karagöz S, Bektaş S. "A review of hydrothermal biomass processing". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 673-687, 2014.
- [7] Yedro F, García-Serna J, Cantero D., Sobrón F, Cocero MJ. "Hydrothermal hydrolysis of grape seeds to produce bio-oil". *Royal Society of Chemistry Advances*, 4(57), 30332-30339, 2014.
- [8] Wang F, Chang Z, Duan P, Yan W, Xu Y, Zhang L, Fan Y. "Hydrothermal liquefaction of Litsea cubeba seed to produce bio-oils". *Bioresource Technology*, 149, 509-515, 2013.
- [9] Aykaç GN, Tekin K, Akalın MK, Karagöz S, Srinivasan MP. "Production of crude bio-oil and biochar from hydrothermal conversion of jujube stones with metal carbonates". *Biofuels*, 9(5), 613-623, 2018.
- [10] Teramoto Y, Tanaka N, Lee SH, Endo T. "Pretreatment of eucalyptus wood chips for enzymatic saccharification using combined sulfuric acid-free ethanol cooking and ball milling". *Biotechnology and Bioengineering*, 99(1), 75-85, 2008.
- [11] Tekin K, Karagöz S, Bektaş S. "Hydrothermal liquefaction of beech wood using a natural calcium borate mineral". *The Journal of Supercritical Fluids*, 72, 134-139, 2012.
- [12] Yang TH, Zheng LIU, Li BS, Zhang HJ, Wang HY. "Experimental study on preparation of bio-oil by hydrothermal liquefaction of three kinds of lignin". *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 51(8), 1084-1095, 2023.
- [13] Shahbeik H, Panahi HKS, Dehghani M, Guillemin GJ, Fallahi A, Hosseinzadeh-Bandbafha H, Aghbashlo M. "Biomass to biofuels using hydrothermal liquefaction: A comprehensive review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 189, 113976, 2024.
- [14] Peterson AA, Vogel F, Lachance RP, Fröling M, Antal Jr, MJ, Tester JW. "Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies". *Energy & Environmental Science*, 1(1), 32-65, 2008.
- [15] Duan P, Savage PE. "Hydrothermal liquefaction of a microalga with heterogeneous catalysts". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(1), 52-61, 2011.
- [16] Yeh TM, Dickinson JG, Franck A, Linic S, Thompson Jr LT, Savage PE. "Hydrothermal catalytic production of fuels and chemicals from aquatic biomass". *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(1), 13-24, 2013.
- [17] Gollakota A, Savage PE. "Biocrude production from fast and isothermal hydrothermal liquefaction of chitin". *Energy & Fuels*, 33(11), 11328-11338, 2019.
- [18] Alper K, Tekin K, Karagöz S. "Hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass using potassium fluoride-doped alumina". *Energy & Fuels*, 33(4), 3248-3256, 2019.
- [19] Tekin K, Akalın MK, Bektaş S, Karagöz S. "Hydrothermal wood processing using borax decahydrate and sodium borohydride". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 68-72, 2013.
- [20] Akalın MK, Tekin K, Karagöz S. "Hydrothermal liquefaction of cornelian cherry stones for bio-oil production". *Bioresource Technology*, 110, 682-687, 2012.