



Production and characterization of hydrothermal carbon from waste lignocellulosic biomass

Öznur Bağ¹ , Kubilay Tekin^{1,2*}

¹Department of Chemistry, Karabük University, Karabük, 78050, Turkey

²Department of Environmental Engineering, Karabük University, Karabük, 78050, Turkey

Highlights:

- Application of hydrothermal carbonization process
- Obtaining carbon materials from lignocellulosic biomass
- Characterization of HTC

Keywords:

- Biomass
- Oak sawdust
- Hydrothermal carbon

Article Info:

Research Article
Received: 26.05.2018
Accepted: 03.12.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.427448

Correspondence:

Author: Kubilay Tekin
e-mail:
ktekin@karabuk.edu.tr
phone: +90 370 418 70 50

Graphical/Tabular Abstract

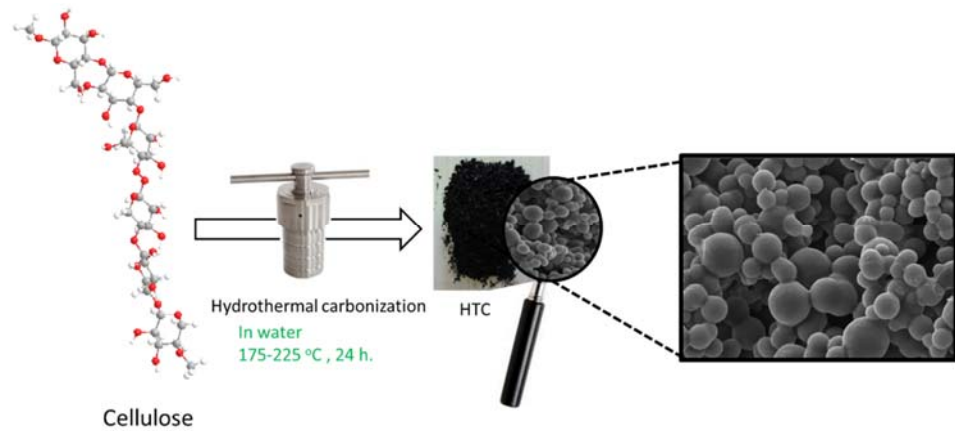


Figure A. Schematic representation of HTC production from cellulose

Purpose: To obtain environmentally friendly, low-cost, sustainable carbon materials (HTC) from oak sawdust by hydrothermal carbonization.

Theory and Methods:

Hydrothermal carbonization is a new and effective method for the conversion of biomass into valuable carbon materials. Since carbon materials are obtained at low temperatures, functional groups on the surface are preserved. Functional groups on the surface increase the chemical activity, allowing HTCs to be applied in areas such as nanotechnology and materials science. HTC formation takes place in basically three steps. In the first step, dehydration of carbohydrates to 5-hydroxymethyl furfural or furfural occurs. In the second step, polymerization reactions occur to form polyfurans, and in the last step, carbonization occurs with advanced intermolecular dehydration.

Results:

Hydrothermal carbonization process increase the carbon contents of the products. The highest carbon content was found as 70.80% at a reaction time of 72 hours at 225 °C. The hydrothermal process also reduced the oxygen contents of the products. The highest heating values were calculated in the range of 21.05-28.30 MJ/kg for HTCs. Due to the dehydration and decarboxylation reactions occurring in the formation of HTC, the intensity of some peaks in the FT-IR spectra decreased noticeably. While the fibrous structure in the biomass at 175 °C is largely preserved, spherical carbon structures with a diameter of 0.1-1.6 µm are more noticeable in HTCs obtained at 200 and 225 °C. BET surface area of the HTC's varies between 15-23 m²/g.

Conclusion:

In this study, HTCs were produced from oak sawdust by hydrothermal carbonization. The effects of temperature and reaction time on the structures were investigated. The characterizations of HTCs were performed by FT-IR, elemental analysis, BET and SEM analysis techniques. Surface structures, functional groups and energy contents of the carbons were discussed.



Atık lignoselülozik biyokütleden hidrotermal karbon üretimi ve karakterizasyonu

Öznur Bağ¹, Kubilay Tekin^{1,2*}

¹Karabük Üniversitesi, Kimya Bölümü, 78050, Karabük, Türkiye

²Karabük Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 78050 Karabük, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- Hidrotermal karbonlaşma işleminin uygulanması
- Lignoselülozik biyokütleden karbon materyal elde edilmesi
- HTC'nin karakterizasyonu

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 26.05.2018

Kabul: 03.12.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.427448

Anahtar Kelimeler:

Biyokütle,
meşe talaşı,
hidrotermal karbon

ÖZET

Bu çalışmada, lignoselülozik bir biyokütle olan meşe talaşından hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle karbon malzemeler elde edilmiştir. Elde edilen hidrotermal karbonların (HTC) karakterizasyonları Fourier dönüşümlü infrared (FT-IR), elementel analiz, Brunauer - Emmett - Teller (BET) yüzey alanı ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz teknikleriyle gerçekleştirilmiştir. Yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon süreleri karbonlaşma derecesini artırmıştır. HTC'lerde elde edilen en yüksek karbon içeriği ise 225°C'de 72 saatte %70,80 olarak bulunmuştur. Hammaddenin oksijen içeriği %47,36 iken HTC'lerin oksijen içerikleri hammaddeden oldukça düşüktür. En düşük oksijen içeriği 225°C'de 72 saatte %24,04 olarak bulunmuştur. Üst ısı değer (ÜİD) hammaddede için 16,59 MJ/kg olarak hesaplanırken HTC'ler için 21,05-28,30 MJ/kg aralığında hesaplanmıştır. FT-IR spektrumlarından yapıdaki oksijenli fonksiyonel grupların korunduğu görülmektedir. HTC'lerin BET yüzey alanları 15-23 m²/g arasında değişiklik göstermektedir. Yüzey morfolojisi incelendiğinde toplam yüzey lifli yapılar ve heterojen küreler olmak üzere iki ana bölgeye ayrılabilir. Sıcaklık yükseldikçe ve reaksiyon süresi arttıkça mikroküre çaplarında belirgin bir artış olmuştur.

Production and characterization of hydrothermal carbon from waste lignocellulosic biomass

HIGHLIGHTS

- Application of hydrothermal carbonization process
- Obtaining carbon materials from lignocellulosic biomass
- Characterization of HTC

Article Info

Research Article

Received: 26.05.2018

Accepted: 03.12.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.427448

Keywords:

Biomass,
oak sawdust,
hydrothermal carbon

ABSTRACT

In this study, carbon materials were obtained from oak wood, a lignocellulosic biomass, by hydrothermal carbonization. The characterizations of the obtained carbon materials were performed by Fourier transform infrared (FT-IR), elemental analysis, Brunauer - Emmett - Teller (BET) surface area and scanning electron microscopy (SEM) techniques. High temperature and long reaction times increased the degree of carbonation. The highest carbon content of HTC was found to be 70.80% in 72 hours at 225°C. While the oxygen content of the raw material is 47.36%, the oxygen content of HTC is much lower than the raw material. The lowest oxygen content was found to be 24.04% at 225°C for 72 hours. The higher heating value (HHV) was calculated as 16.59 MJ / kg for the raw material and 21.05-28.30 MJ / kg for HTCs. The FT-IR spectra show that oxygenated functional groups in the structure are preserved. BET surface areas of HTC's range from 15 to 23 m²/g. When the surface morphology is investigated, the total surface can be divided into two main regions: fibrous structures and heterogeneous spheres. There is a marked increase in microsphere diameters as temperature and reaction time increased.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Biyokütle yenilenebilir, çevre dostu, bol ve ucuz olması nedeniyle alternatif ve önemli bir kaynak olarak kabul edilmektedir. Hayvansal ve tarımsal ürün ve atıkları içine alan biyokütle, bitkilerin fotosentez yolu ile güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürerek depolamasıyla oluşan organik maddelerdir. Biyokütle içerisindeki karbon, bitkiler tarafından fotosentez yoluyla atmosferden karbon dioksit (CO₂) olarak alındığından kullanıldıklarında fosil yakıtlarda olduğu gibi atmosfere ek bir CO₂ salınımı yoktur. Son yıllarda biyokütle termokimyasal dönüşüm yöntemleri uygulanarak yakıt, enerji ve karbon malzemelerin üretimi ile ilgili önemli araştırmalar yapılmaktadır [1-4]

Karbon malzemelerin enerji depolaması, kirleticilerin uzaklaştırılması ve katalizör gibi önemli uygulamaları bulunmaktadır [5, 6]. Karbonizasyon yüksek sıcaklık ve düşük sıcaklık karbonizasyonu olarak ikiye ayrılır. Yüksek sıcaklık karbonizasyonu ile aktif karbon, karbon nanotüpler ve grafit gibi malzemeler üretilir. Düşük sıcaklık karbonizasyonu hidrotermal karbonizasyon ile gerçekleştirilir ve doğal kömüre benzeyen hidrotermal karbonlar elde edilir. Ancak kömür doğada milyonlarca yıl içerisinde meydana gelirken hidrotermal karbonizasyon ile birkaç saat içerisinde elde edilebilmektedir [7]. Biyokütlenin değerli karbon malzemelere dönüşümü için hidrotermal karbonizasyon yeni ve etkili bir yöntemdir. Karbon malzemeler düşük sıcaklıklarda elde edildiğinden yüzeydeki fonksiyonel gruplar korunur. Yüzeydeki fonksiyonel gruplar kimyasal aktiviteyi artırarak HTC'lerin nanoteknoloji ve malzeme bilimi gibi alanlarda uygulanabilmesine yol açar [8, 9]. Hidrotermal karbonizasyon kapalı reaktör içerisinde su ile muamele edilerek genellikle düşük sıcaklıklarda (< 200°C) ve sistemin oluşturduğu kendi basıncı altında gerçekleştirilir [10, 11]. HTC oluşumu temel olarak üç basamakta gerçekleşir. İlk basamakta karbonhidratların 5-hidroksimetil furfural veya furfurala dehidrasyonu gerçekleşir, sonrasında polifuranların oluşması için polimerizasyon reaksiyonları gerçekleşir, son basamakta ise ileri moleküller arası dehidrasyon ile karbonlaşma meydana gelir [2]. Bu yöntem kısa sürede düşük enerji kullanılarak ürün eldesine olanak sağlar ve yüksek nem içerikli biyoküteller için kullanılabilir etkili bir yöntemdir. Ilımlı işlem koşulları ve hidrotermal karbonlaştırma işleminin basitliği HTC'leri daha da cazip hale getirmektedir [11, 12]. Hidrotermal karbonizasyon, ucuz ve sürdürülebilir karbon malzemelerin üretilmesine ve daha da önemlisi yüzey yapısının nano ve makro düzeyde kontrolüne olanak sağladığından açık avantajlar sunmaktadır [10]. Şekil 1'de selülozdan HTC üretimi şematik olarak gösterilmiştir.

HTC'ler için çok çeşitli biyoküteller ve biyokütle bileşenleri hammadde olarak kullanılabilir. Şekil 2'de D-glukozun hidrotermal karbona dönüşmesi için önerilen mekanizma gösterilmiştir. Karbonhidratların kullanılması sonucunda elde edilen HTC'ler polar fonksiyonel gruplara sahip, mikrometre boyutlarındaki küresel parçacıklardan

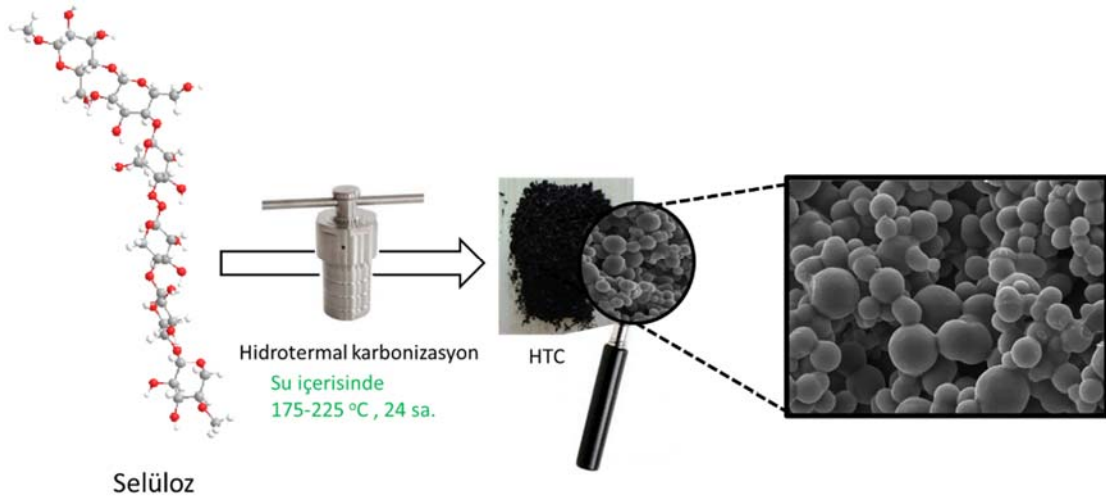
oluşur. Hidrotermal karbonlaşma yöntemiyle elde edilen HTC'lerin kendine özgü özellikleri vardır. Bu özellikler, hammadde türü, reaksiyon koşulları, reaksiyon süresi ve ortama eklenen katkı maddeleri gibi HTC'lerin elde edilme şartlarına göre değişiklik gösterir. İşlemin düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi fonksiyonel grupların yapıda korunmasına olanak sağlar, oksijenli fonksiyonel gruplar reaktiviteyi artırarak HTC'lerin ileri düzey modifikasyonu sonucunda işlevselliğini artırır [3]. HTC yapısı adsorpsiyon, kataliz gibi uygulamalar için daha hidrofilik hale getirilebilir ve aktif karbon sentezinde kullanılabilir [13-15]. Ayrıca, HTC oluşumu sırasında (in situ modifications) veya sonrasında (post modifications) yapılan modifikasyonlar farklı özelliklere sahip malzemelerin eldesine veya kompozit oluşturmak üzere HTC'lerin diğer malzemelerle birleştirilmesine izin verir [5].

Literatürde hidrotermal karbonizasyon yöntemi, HTC oluşum mekanizması, büyük ölçekli ve nano boyutta HTC üretimi, HTC'lerin fonksiyonelleştirilmesi ve uygulamaları hakkında genel bir bakış açısı sunan önemli çalışmalar mevcuttur [9, 10, 16-18].

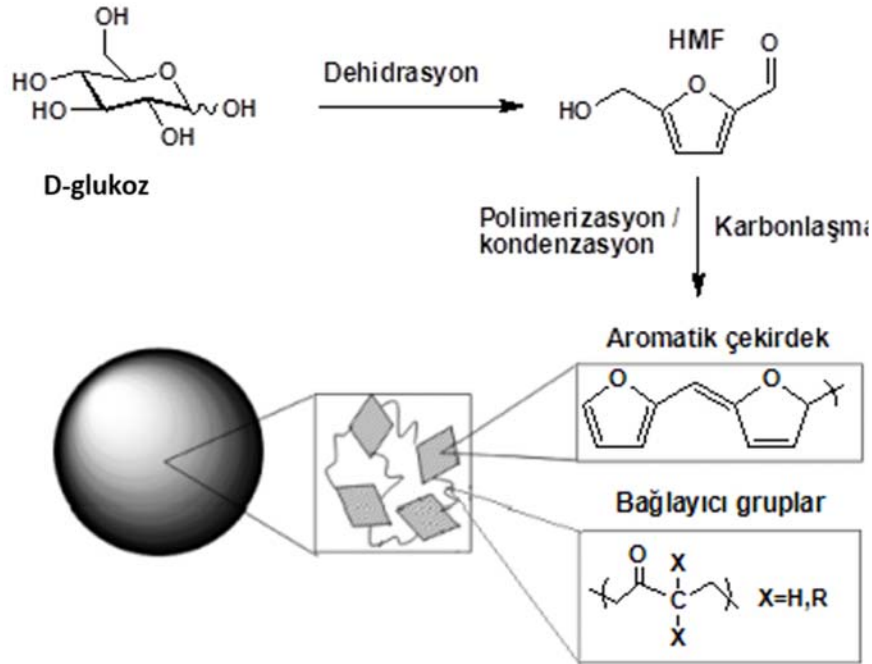
Titirici vd., farklı biyokütle (glukoz, ksiloz, maltoz, sükröz, amilopektin, nişasta) ve biyokütle türevlerini (5-hidroksimetilfurfural (HMF) ve furfural) karbon kaynağı olarak kullanarak 180°C'de elde edilen HTC'leri kimyasal ve morfolojik yapılarına göre karşılaştırmışlardır [14]. Pentozlardan ve heksozlardan elde edilen karbonlarda yapısal ve morfolojik farklılıklar gözlenmesine rağmen heksoz formundaki bütün şekerlerin hidroksimetil furfurala bozduğu ve son olarak kondenzasyon ile morfolojik benzerliklere sahip aynı kimyasal ve yapısal bileşimde karbon malzemelere dönüştüğü bildirilmiştir. Bu durumda, yenilenebilir biyokütlenin bu çeşit karbonların üretiminde kullanılabilirliği, biyolojik çeşitliliğin karbonlaşma reaksiyonlarının temel basamakları ile azaltılacağı belirtilmiştir.

Sakkaritlerin (glukoz, sükröz ve nişasta) hidrotermal karbonizasyonu ile ilgili bir çalışmada elde edilen karbonların kimyasal ve yapısal özellikleri incelenmiştir [19]. 170-240 °C sıcaklıklarda mikrometre boyutlarında (0,4-6,0 µm) karbon kürelerin oluştuğu rapor edilmiştir. Mikrokürelerin çaplarının sentez koşulları ile değiştirilebildiği, küre çaplarının reaksiyon sıcaklığı, hammadde derişimi ya da reaksiyon süresinin artması ile arttığı bildirilmiştir.

Bir diğer çalışmada selülozdan 220-250°C aralığındaki sıcaklıklarda HTC üretimi gerçekleştirilmiştir [20]. Yaklaşık 2-5 µm boyutlarındaki karbon mikrokürelerin hem çekirdeğinde hem de kabuğunda yüksek miktarda oksijen içerdiği saptanmıştır. Bununla birlikte, XPS ve FTIR analizlerinden çekirdek ve kabuktaki oksijen gruplarının farklılık gösterdiği sonucu çıkarılmıştır. İç kısımdaki oksijen, muhtemelen daha az reaktif gruplardan (eter, kinon, piron gibi) oluşurken kabuğun ağırlıklı olarak daha fazla



Şekil 1. Selülozdan HTC üretiminin şematik gösterimi. (Schematic representation of HTC production from cellulose)



Şekil 2. D-glukozun hidrotermal karbona dönüşmesi için önerilen mekanizma. (Proposed mechanisms for converting D-glucose to hydrothermal carbon) [8, 13].

reaktif / hidrofilik gruplardan (hidroksil, karbonil, karboksilik ve ester gibi) oluştuğu bildirilmiştir. Glukoz, selüloz ve lignoselülozik biyokütleden üretilen HTC'lerin arasındaki morfolojik ve yapısal farklılıklar Falco vd. tarafından incelenmiştir [11]. Sıcaklığın hafif işlem koşullarında bile üretilen karbonun hem kimyasal doğasını hem de morfolojisini ayarlayan güçlü bir anahtar olduğunu göstermişlerdir. İşlem sıcaklığının değiştirilmesi hem partikül çapı hem de partikül büyüklüğü dağılımının kontrol edilmesini sağlamıştır. Seçilen işlem koşullarına göre, HTC'nin kimyasal yapısının, yüksek miktarda oksijene sahip fonksiyonel grupları içeren polifurandan geniş aromatik karbon ağına ayarlanabileceği bildirilmiştir. Sevilla vd.,

furfural, glukoz, nişasta, selüloz ve okaliptüs talaşından karbon malzemeler üretmek için bir çalışma gerçekleştirmişlerdir [21]. Bu çalışmada öncelikle hidrotermal karbonizasyon daha sonra KOH ile kimyasal aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonlar 2700 m²/g'a kadar yüksek yüzey alanına ve 0,7-2 nm mikrogözenek boyut dağılımına sahiptir. HTC'den üretilen aktif karbonlar ağı. %6,4'e kadar yüksek hidrojen depolama kapasitesi göstermiştir.

Atık biyokütlenin yakıt içeriğini iyileştirmek için Liu vd. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada hindistan cevizi lifi ve okaliptüs yapraklarına 150-375°C sıcaklıkta ve 30 dakika

bekleme süresinde hidrotermal karbonizasyon işlemi uygulanmıştır [22]. Biyoçar verimi ve yanma davranışına dayanarak, atık biyokütleden hidrotermal karbonizasyon ile katı yakıt üretiminde en uygun sıcaklığın 250°C olduğu rapor edilmiştir. Hidrotermal karbonizasyon biyoküteller arasındaki farklılıkları azaltmıştır. Elde edilen biyoçarların yakıt kalitesi linyite benzemektedir.

Şimşir vd., glukoz, selüloz, kitin, kitosan ve kayın talaşının 200°C'de 6-48 saat aralığındaki reaksiyon sürelerinde hidrotermal karbonlaştırılmasını incelemiştir [23]. Glukozun ısı değeri 48 sa. reaksiyon süresinde %88 artarken, kitinin sadece %5 artmıştır. Kayın talaşı, kitosan ve selüloz için %44-73 aralığında artış olmuştur. Glukozun kullanılması 12 sa. gibi kısa reaksiyon süresinde komple küresel yapıların oluşumuna yol açmıştır. Selüloz ve kayın talaşından düzensiz ve heterojen yüzey yapısında HTC'ler elde edilmiştir. Kitin hidrotermal karbonizasyona uğramıyor gibi görünürken 42 nm civarında düzgün boyutlara sahip küreler, 18 sa. reaksiyon süresinde kitosandan elde edilmiştir.

Bu çalışmada atık biyokütle olan meşe talaşından hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile HTC'ler üretilmiştir. Elde edilen HTC'lerin yapılarının üzerine sıcaklığın ve reaksiyon süresinin etkisi incelenmiştir. HTC'lerin karakterizasyonları FT-IR, elementel analiz, BET ve SEM analiz teknikleriyle yapılmıştır. Sıvı fazların toplam karbon (TC) miktarları belirlenirken, karbonların yüzey yapıları, fonksiyonel grupları ve enerji içeriği tartışılmıştır.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIALS AND METHOD)

2.1. Hammadde (Feedstock)

Meşe ağacı kayıngiller familyasının *Quercus* cinsinden olup dünyanın pek çok yerine yayılmıştır [24]. Meşe ağacı mobilya, inşaat ve dekorasyon alanlarında kereste olarak sıklıkla kullanılır. Deneysel çalışmalarda atık biyokütle olarak kullanılan meşe kerestesi Karabük bölgesine ait olup yerel marangozdan talaş halinde temin edilmiştir. Talaşlar elenerek sadece elek altında kalan 0,5 mm'den küçük taneçikler karbonlaştırma deneylerinde hammadde olarak

kullanılmıştır. Bu yüzden kullanılan talaşların bileşimi yığın bileşiminden farklı olabilir.

Deneylerde ve yıkama işlemlerinde kullanılan ultra saf su, deiyonizasyon kartuşu bulunan ters ozmoz ünitesi ile yüksek saflıkta su üreten Zeneer Power I (Human Corp. Korea) sisteminden elde edilmiştir.

2.2. Biyokütleden HTC Üretimi (HTC Production from Biomass)

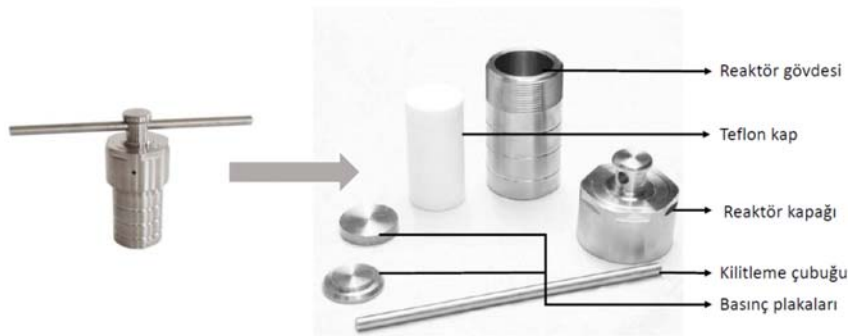
Biyokütleden HTC'lerin üretimi Şekil 3'te gösterilen teflon kaplı paslanmaz çelikten yapılmış 50 mL'lik reaktörler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Reaktör içerisindeki teflon kabın hacmi 20 mL'dir. Kuru bazda 2,00 g meşe talaşı ve 16 mL su karışımı hazırlanıp reaktör kapatılarak, sıcaklığı önceden ayarlanmış etüv içerisinde yerleştirilmiştir. Karbonlaşma işlemi 175, 200 ve 225°C sıcaklıklarda ve 12, 24, 48, 60, 72 saat reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Karbonlaşma işleminin tamamlanmasının ardından reaktörler etüvden alınmıştır. Oda sıcaklığına soğutulmuş reaktör açılarak katı ve sıvı faz birbirinden süzme işlemiyle ayrılmıştır. Sıvı fazın içeriğindeki toplam organik karbon miktarı Shimadzu TOC-L total organic carbon analiz cihazı ile belirlenmiştir. Süzme işleminden sonra elde edilen HTC'ler su ile iyice yıkandıktan sonra 103±2°C'deki etüvde 24 saat kurutulmuştur. Kurutulmuş HTC'ler karakterizasyon analizleri gerçekleştirilene kadar kapalı plastik kaplarda saklanmıştır. HTC verimi eşitlik 1 ile hesaplanmıştır. Her bir deney 3 kez tekrarlanıp sonuçlar 3 deneyin ortalaması olarak verilmiştir. Standart sapma %2'nin altındadır. (Eş. 1)

$$\text{HTC verimi (ağ. \%)} = \frac{\text{HTC miktarı (g)}}{\text{Biyokütle miktarı (g)}} \times 100 \quad (1)$$

2.3. Analiz (Analysis)

2.3.1. Hammaddenin kısa ve kimyasal bileşen analizi (Proximate and ultimate analysis of the raw material)

Biyokütle içeriğindeki nem miktarının tayini Amerikan Test ve Materyal Topluluğu (ASTM) E871-82 [25] standardına göre, uçucu madde miktarı ASTM E-872-82 [26]



Şekil 3. Hidrotermal karbon üretiminde kullanılan reaktör. (Reactor used in the production of hydrothermal carbon)

standardına göre, kül tayini ASTM D-1102-84 [27] standardına göre yapılmıştır. Biyokütlenin içeriğindeki sabit karbon miktarı nem, uçucu madde ve kül miktarı hesaplandıktan sonra Eş. 2 ile bulunmuştur.

$$\text{Sabit karbon miktarı (\%)} = [100 - (\text{Nem} + \text{Uçucu madde} + \text{Kül içeriği})] \quad (2)$$

Biyokütle olarak kullanılan meşe talaşlarının içeriğinde bulunan selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif madde tayinleri literatürde verilen yöntemlere göre belirlenmiştir [28].

2.3.2. Fourier dönüşümlü infrared (FT-IR) analizi (Fourier transform infrared (FT-IR) analysis)

Biyokütle ve karbon malzemelerin fonksiyonel grupları ve karbonlaşma işlemleri sonucunda yapıdaki fonksiyonel grupların değişimi Fourier dönüşümlü toplam yansıması azaltılmış kızılötesi spektroskopisi (FT-IR/ATR) ile gösterilmiştir. Spektrumlar, Perkin Elmer FTIR 100 spektrometresi kullanılarak 4000-550 cm^{-1} aralığında, 4 cm^{-1} çözünürlükte, oda sıcaklığında 8 kere taranarak elde edilmiştir.

2.3.3. Elementel analiz (Elemental analysis)

LECO CHNS 932 cihazı ile biyokütle ve karbon malzemelerin elementel analizleri gerçekleştirilerek içeriklerindeki karbon, hidrojen ve oksijen yüzdeleri bulunmuştur. Elementel içeriği belirlenen malzemelerin üst ısıl değerleri (ÜİD) Eş. 3 ile gösterilen Dulong formülü ile hesaplanmıştır [1]. Formüldeki C, H, O ve S ağırlık yüzdeleridir (ağ. %).

$$\text{Üst Isıl Değer (MJ.kg}^{-1}\text{)} = 0,338C + 1,428(\text{H-O}/8) + 0,095S \quad (3)$$

2.3.4. Yüzey alanı analizi (Surface area analysis)

Biyokütlenin ve karbon malzemelerin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı bilgileri Quantachrome Autosorb iQ2 surface analyser (Quantachrome, USA) cihazı kullanılarak bulunmuştur. Ölçümlerden önce, biyokütle ve HTC'lere vakum altında 150°C'de 12 saat süreyle ısıl işlem (degas) uygulanmıştır. Gözenek boyut dağılımı Barret-Joyner-Halenda (BJH) yöntemiyle hesaplanmıştır.

2.3.5. Taramalı elektron mikroskopu analizi (SEM) (Scanning electron microscopy analysis (SEM))

SEM analizi malzemelerin yüzey yapısını ve karakteristiğinin görüntülenebildiği bir yöntemdir. Hammadde ve karbon malzemelerin yüzey analizinde FEI Quanta 450 FEG yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskopu kullanılmıştır. SEM analizi yapılacak örnekler çift taraflı karbon bant ile örnek tutucu (alüminyum stub) üzerine yerleştirildikten sonra kaplama cihazı (Quorum

Technologies, Q150R) ile altın kaplanarak yüzeyleri iletken hale getirilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Biyokütle Analizi (Biomass Analysis)

Meşe talaşının nem, uçucu madde, kül, sabit karbon miktarları, selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif madde içerikleri ve elementel bileşimleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Meşe talaşının özellikleri. (Properties of oak sawdust)

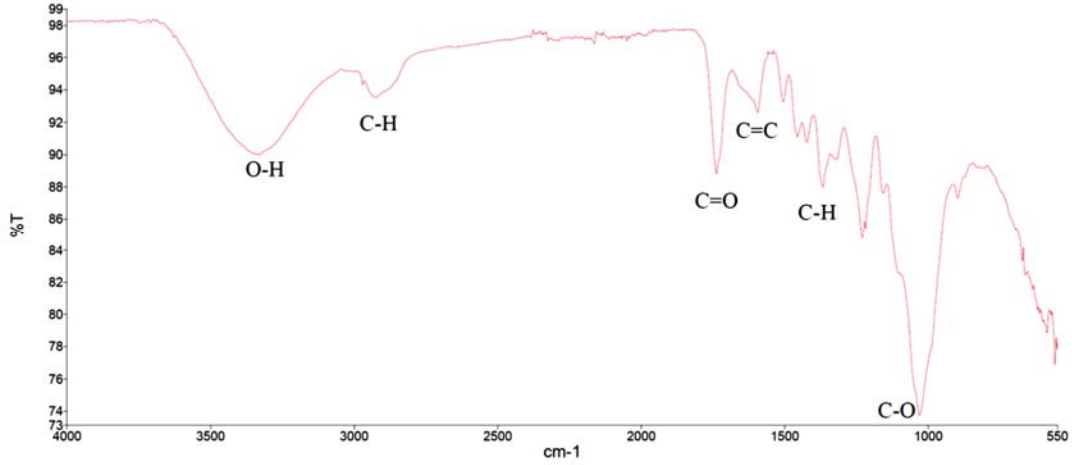
Kısa Analiz (ağ.%)	
Nem	9,53
Uçucu madde	85,47
Sabit Karbon ^a	4,13
Kül	0,87
Elementel Bileşimi (ağ.%)	
C	45,99
H	6,65
O ^b	47,36
N	-
S	-
ÜİD (MJ.kg ⁻¹)	16,59
Kimyasal Bileşimi (ağ.%)	
Selüloz	40,32
Hemiselüloz	29,08
Lignin	26,53
Ekstraktif madde	3,20

^{a,b} = farktan hesaplandı

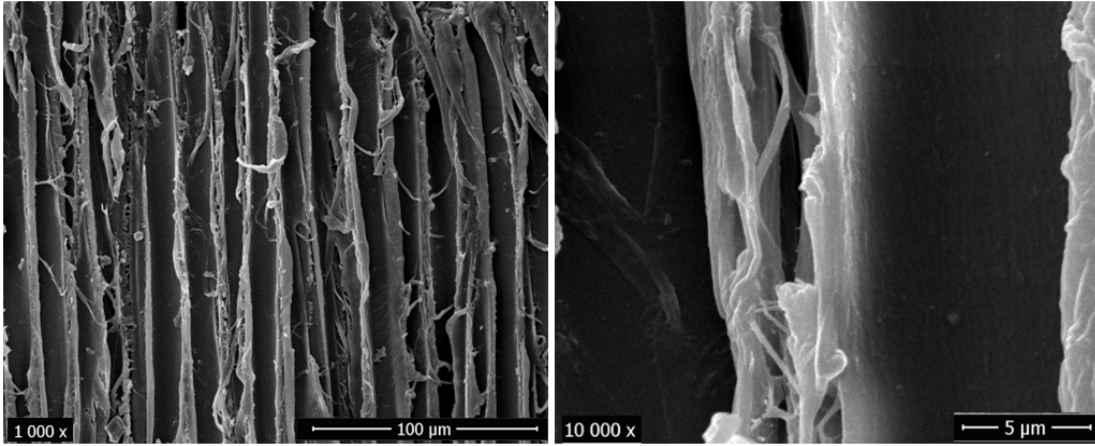
Analiz sonuçlarına bakıldığında meşe talaşlarının %9,53 nem, %85,47 uçucu madde, %4,13 sabit karbon ve %0,87 kül içerdiği görülmektedir. Meşe talaşlarının %40,32'si selüloz, %29,08'i hemiselüloz, %26,53'ü lignin, %3,20'si ekstraktif maddedir. Elementel içeriği tipik bir lignoselülozik biyokütle içeriğini yansıtmaktadır. Oksijen içeriği yüksek %47,36 olup karbon içeriği %45,99'dur. Üst ısıl değeri ise 16,59 MJ.kg⁻¹'dir.

Meşe talaşının yapısındaki fonksiyonel gruplara ait pikler Şekil 4'te verilen FTIR spektrumunda gözlenmektedir. Temel piklerden biri 3600-3200 cm^{-1} aralığında tespit edilen hidroksil, fenol, karboksil gibi gruplara ait O-H gerilme titreşimlerine aittir [2, 3]. Piklerin geniş durumda olması yapıdaki hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. Alifatik CH₃ ve CH₂'deki C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 2870-2960 cm^{-1} ve 1400-1200 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. C=O grubunun varlığını 1700 cm^{-1} civarında gözlenen keskin şiddetli pik göstermektedir [11, 23]. Aromatik C=C gruplarının varlığı 1500-1600 cm^{-1} aralığındaki piklerden anlaşılmaktadır [2]. 1100 cm^{-1} civarındaki pik C-O gerilme titreşimlerine karşılık gelir [20].

Meşe talaşına ait 1000 ve 10000 kat büyütmede SEM görüntüleri Şekil 5'te gösterilmiştir. Yüzeyin, yüksek büyütmede oyuk ya da karbon kürelerin olmadığı düz ve



Şekil 4. Meşe talaşının FT-IR spektrumu. (FT-IR spectrum of oak sawdust)



Şekil 5. Meşe talaşının SEM görüntüleri. (SEM images of oak sawdust)

pürüzsüz bir yapıda olduğu görülmektedir. BET analizine göre meşe talaşının toplam yüzey alanı 1,50 m²/g gibi çok düşük olup gözeneklilik yoktur.

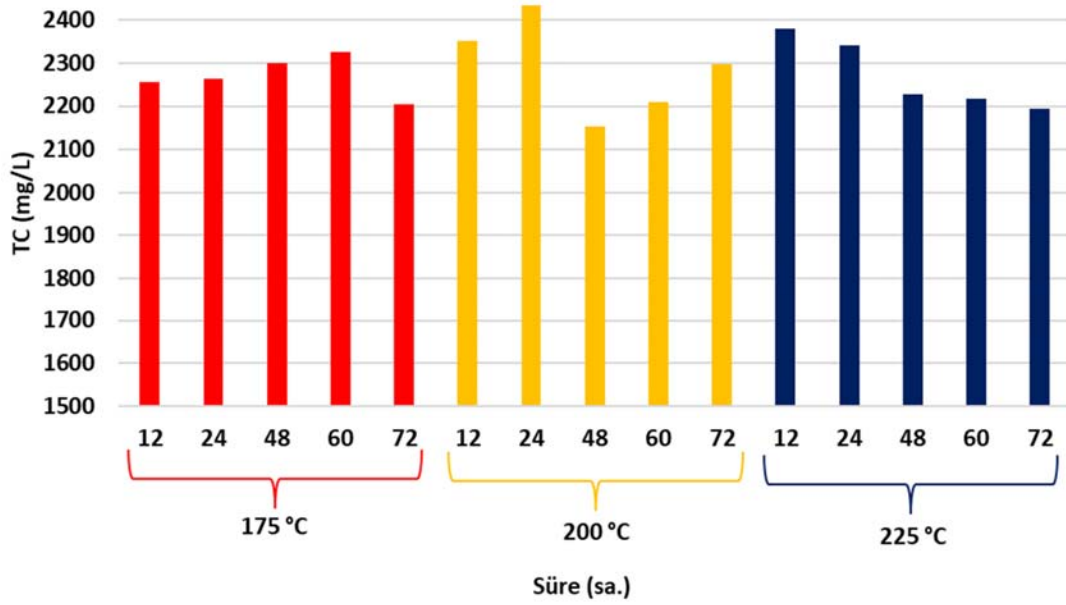
3.2. Biyokütleden HTC Üretimi (Production of HTC from Biomass)

HTC üretimi 175, 200 ve 225°C sıcaklıklarda ve 12, 24, 48, 60, 72 saat reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. HTC eldesinde lignoselülozik biyokütle su içerisinde sıcaklığın etkisi ile yapıtaşlarına parçalanır. Lignoselülozik biyokütle içerisindeki karbonhidratlar hidrotermal ortamda glukozu hidroliz olur. Sonrasında, Lobry de Bruyn - Alberda van Ekenstein dönüşümü ve ileri dehidrasyon tepkimeleri sonucu 5-hidroksimetil furfural (HMF) oluşur. HMF, HTC oluşumuna katılan ana monomer olarak kabul edilir [7]. Sonrasında polifuranların oluşması için polimerizasyon reaksiyonları gerçekleşir, ileri moleküller arası dehidrasyon ile HTC elde edilir [2]. HTC oluşumunda, sıvı faz yüksek miktarda biyokütle türevi kimyasalları içermektedir. Şekil 6'da sıvı fazlarda bulunan TC içerikleri gösterilmektedir.

Tablo 2'de meşe talaşından elde edilen HTC verimleri gösterilmiştir. 175°C, 12 saat reaksiyon süresinde verim

%68,22 iken sürenin 24 saate çıkmasıyla %70,70'e çıkmış sonrasında ise hafifçe azalarak 72 saat reaksiyon süresinde %68,52 olmuştur. 200°C, 12 saat reaksiyon süresinde HTC verimi %65,16 iken sürenin artması ile hafifçe azalmış ve 72 saat reaksiyon süresinde %55,39'a düşmüştür. 225°C'de verim %54,69 iken sürenin 12 saatten 24 saate çıkmasıyla HTC verimi azalarak %52,93 olmuş, sonrasında ise hafifçe azalarak 72 saat reaksiyon süresinde %52,98 olmuştur. Tüm sürelerde sıcaklığın artmasıyla birlikte HTC miktarı azalmıştır. Düşük sıcaklıklarda bozulan biyokütle bileşenlerinin sayısı daha az olur. Sıcaklığın artmasıyla bozulan bileşenlerin sayısı artacağından biyokütle dönüşümü artarken katı ürün miktarı azalır, sıvı ve gaz ürün miktarları artar [29]. Hidrotermal ortamda genellikle, yüksek sıcaklıklar gaz ve sıvı ürünlerin oluşmasına neden olurken düşük sıcaklıklar ve uzun reaksiyon süreleri katı ürünlerin oluşumuna yol açar.

Tablo 3'te meşe talaşından 175, 200 ve 225°C'de 12, 24, 48, 60 ve 72 saat reaksiyon süresinde elde edilen HTC'lerin elementel içerikleri ve üst ısıl değerleri gösterilmiştir. Hammaddenin karbon içeriği %45,99 iken elde edilen tüm HTC'lerin karbon içerikleri daha fazladır. Yüksek sıcaklık



Şekil 6. Meşe talaşından 175, 200 ve 225°C’de farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen sıvı fazların toplam karbon (TC) miktarları. (Total carbon (TC) amounts of in liquid phases obtained at different reaction times from oak sawdust at 175, 200 and 225°C)

Tablo 2. Meşe talaşından elde edilen HTC verimleri (ağ.%) (HTC yields from oak sawdust (wt%))

Sıcaklık	Süre				
	12 sa.	24 sa.	48 sa.	60 sa.	72 sa.
175°C	68,22	70,70	70,51	69,08	68,52
200°C	65,16	57,93	56,13	55,82	55,39
225°C	54,69	52,93	52,34	52,22	52,98

ve uzun reaksiyon süreleri karbon içeriğini artırmıştır. HTC’lerde elde edilen en düşük karbon içeriği 175°C’de 12 saatte %54,36’dır. En yüksek karbon içeriği ise 225°C’de 72 saatte %70,80 olarak bulunmuştur. Aynı sıcaklıkta sürenin artmasıyla birlikte karbon içerikleri artarken, aynı sürelerde sıcaklığın artması ile karbon içerikleri yine artmıştır. Hidrotermal işlem ayrıca elde edilen ürünlerin oksijen içeriklerini düşürmüştür. Genel olarak sıcaklığın ve sürenin artması oksijen içeriğini azaltmıştır. Hammaddenin oksijen içeriği %47,36 iken HTC’lerin oksijen içerikleri hammaddeden oldukça düşüktür. En düşük oksijen içeriği 225°C’de 72 saatte %24,04 olarak bulunmuştur. O/C ve H/C atomik oranları, deoksijenasyon ve aromatik içeriğin derecesini belirlemek için kullanılan önemli parametrelerdir [1]. Hammadde 0,77 O/C oranına, HTC’ler ise 0,25-0,54 aralığındaki oranlara sahiptir. H/C oranı hammadde için 1,74’dür. HTC’ler için ise 0,87-1,53 aralığında değişmektedir.

Elde edilen ürünlerin karbon içeriğinin yüksek, oksijen içeriğinin düşük olması kalorifik değerinin dolayısıyla hesaplanan üst ısıl değerinin yüksek çıkmasına neden olur [2]. Üst ısıl değer hammadde için 16,59 MJ/kg olarak hesaplanırken HTC’lerin 21,05-28,30 MJ/kg aralığında hesaplanmıştır. Sıcaklığın 175°C’den 200°C’ye çıkmasıyla

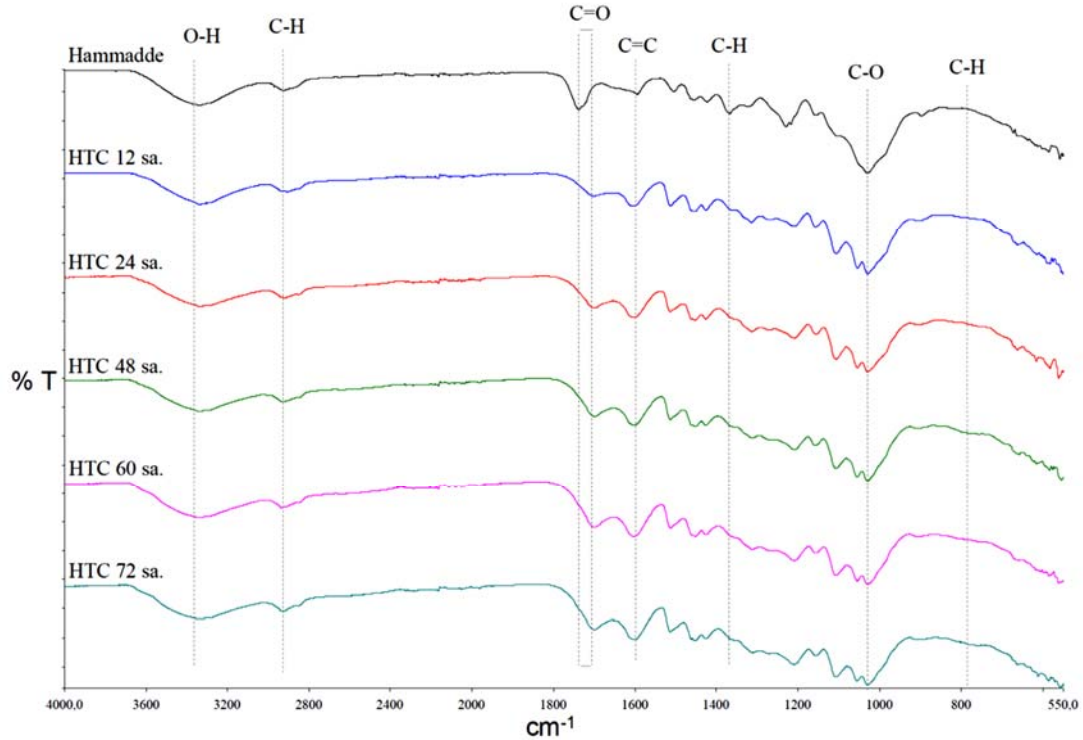
tüm reaksiyon sürelerinde ısıl değerinde önemli bir artış meydana gelmiştir ve en yüksek ısıl değer 200°C, 12 saat reaksiyon süresinde 28,30 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. Üst ısıl değer hammaddeye göre yaklaşık %60 oranında artış göstermiştir.

Şekil 7, Şekil 8 ve Şekil 9’da meşe talaşından sırasıyla 175, 200 ve 225°C’de 12, 24, 48, 60 ve 72 saat reaksiyon sürelerinde elde edilen HTC’lerin FT-IR spektrumları meşe talaşının FT-IR spektrumu ile karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. 3600-3000 cm^{-1} aralığındaki geniş yayvan pik alifatik O-H (hidroksil, fenol, karboksil gibi) gerilme titreşimlerine aittir. 1000-1100 cm^{-1} aralığındaki pikler esterlerden gelen C-O titreşimlerine karşılık gelir. 1100-1300 cm^{-1} aralığında gözlemlenen pik fenoller ve alifatik alkoller ifade eden O-H bükülmesine aittir. Spektrumlar incelendiğinde genel olarak hammadde ve HTC’lerin fonksiyonel gruplarına karşılık gelen benzer pikler görüldü de şiddetleri farklıdır. Özellikle biyokütledeki güçlü C-O, C-H ve O-H titreşim piklerinin şiddetlerinde HTC oluşumu ile önemli ölçüde düşüş gözlemlenmiştir. 1750-1700 cm^{-1} aralığındaki pik ise karbonil gruplarını (C=O) temsil etmektedir. HTC oluşumunda sıcaklık ve reaksiyon süresi ile bazı piklerin şiddetleri gözle görünür bir şekilde azalmıştır. Bu durum HTC oluşumu sürecinde meydana gelen

Tablo 3. Meşe talaşından 175, 200 ve 225°C’de 12, 24, 48, 60 ve 72 saat reaksiyon süresinde elde edilen HTC’lerin elemental analizleri ve üst ısı değerleri.

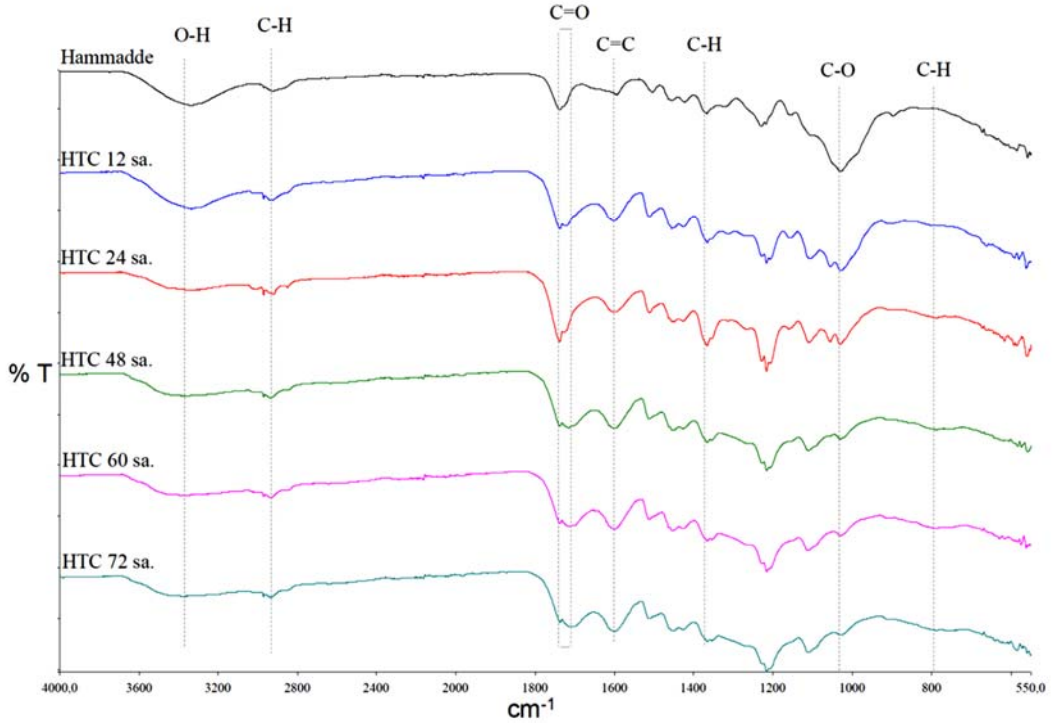
(Elemental analysis and high heating values of HTC obtained at reaction temperatures of 175, 200 and 225°C for 12, 24, 48, 60 and 72 hours)

Sıcaklık	Süre	%C	%H	%O ^a	H/C	O/C	ÜİD (MJ/kg)
175°C	12 sa.	54,36	6,79	38,85	1,50	0,54	21,13
	24 sa.	55,18	6,47	38,35	1,41	0,52	21,05
	48 sa.	57,03	6,55	36,42	1,38	0,48	22,13
	60 sa.	57,89	6,41	35,71	1,33	0,46	22,34
	72 sa.	58,64	5,70	35,66	1,17	0,46	21,60
200°C	12 sa.	64,02	8,15	27,83	1,53	0,33	28,30
	24 sa.	65,04	5,11	29,84	0,94	0,34	23,96
	48 sa.	67,97	5,33	26,70	0,94	0,29	25,81
	60 sa.	66,91	6,73	26,35	1,21	0,30	27,53
	72 sa.	68,75	5,32	25,93	0,93	0,28	26,21
225°C	12 sa.	69,74	5,27	24,99	0,91	0,27	26,64
	24 sa.	69,24	5,83	24,92	1,01	0,27	27,29
	48 sa.	70,09	5,15	24,77	0,88	0,27	26,62
	60 sa.	68,05	5,29	26,66	0,93	0,29	25,80
	72 sa.	70,80	5,16	24,04	0,87	0,25	27,01

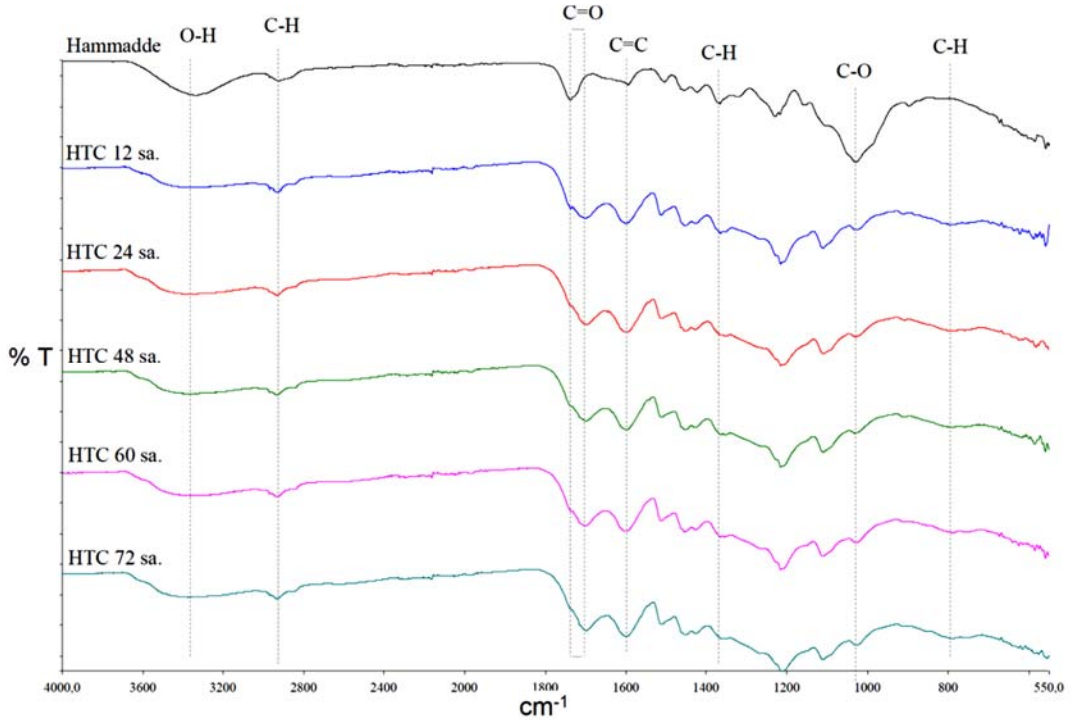
^a = farktan hesaplandı**Şekil 7.** Meşe talaşından 175°C’de elde edilen HTC’lerin FT-IR spektrumları.
(FT-IR spectra of HTCs obtained from oak sawdust at 175°C)

dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır [30]. 1650-1700 cm^{-1} aralığındaki pikler, selüloz veya lignin yapısındaki C-O gerilme titreşimlerini tanımlarken, 1650 ve 1450 cm^{-1} arasındaki pikler, ligninin aromatik halkaların C=C titreşimlerini temsil eder. HTC

oluşu sırasında selüloz ve ligninin parçalanması ile bu piklerin şiddetlerinde değişiklikler meydana gelir [22]. 3000-2800 cm^{-1} ve 1400-1200 cm^{-1} arasındaki pikler sırasıyla alifatik C-H bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu piklerin hammadde ve HTC’lerde



Şekil 8. Meşe talaşından 200°C’de elde edilen HTC’lerin FT-IR spektrumları.
(FT-IR spectra of HTCs obtained from oak sawdust at 200°C)



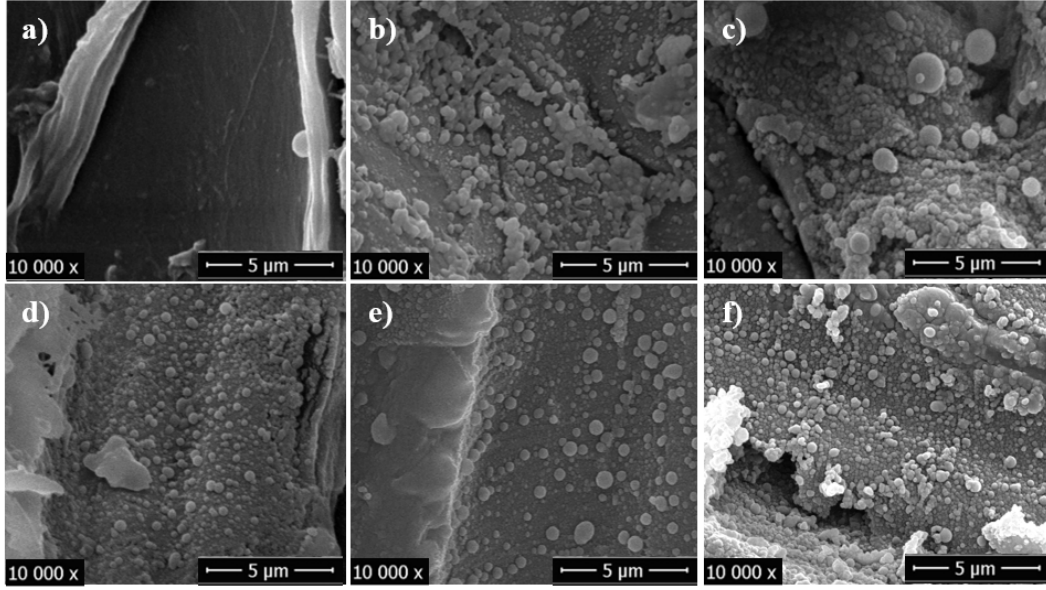
Şekil 9. Meşe talaşından 225°C’de farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen HTC’lerin FT-IR spektrumları.
(FT-IR spectra of HTCs obtained from oak sawdust at 225°C)

bulunması alifatik yapıların muhafaza edildiğini göstermektedir. Hemiselüloz ve selülozun glikozidik bağlarına ait 900-800 cm^{-1} arasında bulunan piklerin sıcaklık

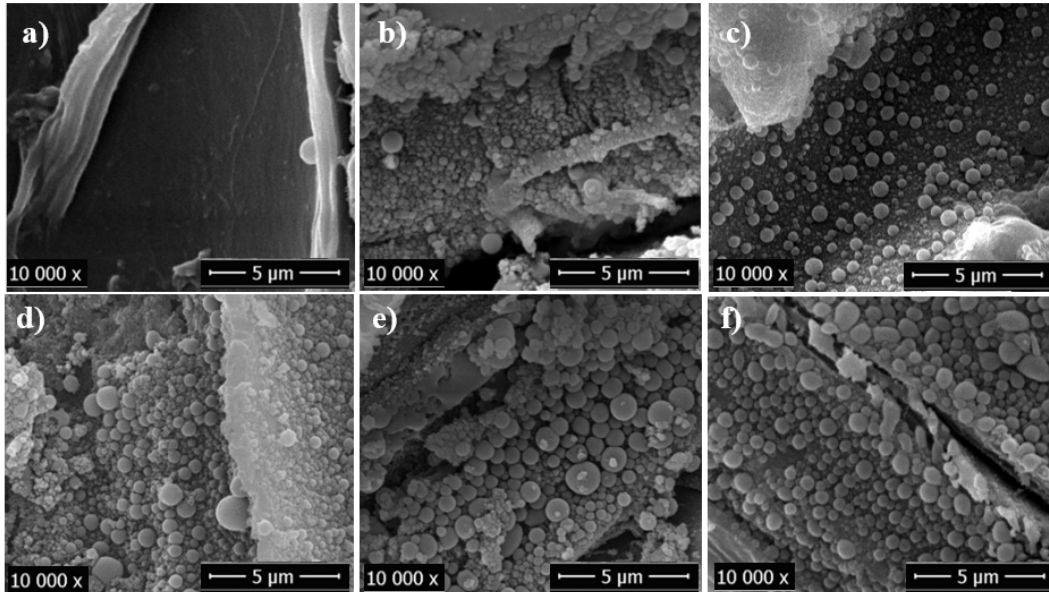
artışı ile şiddetlerinin azalması, bu bağların karbonizasyon esnasında kırılması ile açıklanır. 825-660 cm^{-1} deki pikler (C-H aromatik titreşimler), karbonlaşma esnasında aromatik

karakterde bir artış olduğunu düşündürmektedir [31]. SEM görüntüleri HTC'lerin morfolojisinin farklı sıcaklık ve sürelerde değişimlerini anlamamıza yardımcı olmuştur. Lignoselülozik biyokütlenin kompleks yapısı ve hidrotermal ortamda farklı bozunma ürünlerine parçalanmaları elde edilen HTC'lerin heterojen bir morfolojiye sahip olmasına yol açmıştır. Meşe talaşının ve hidrotermal karbonizasyon sonrası elde edilen HTC'lerin SEM görüntüleri Şekil 10, Şekil 11 ve Şekil 12'de gösterilmiştir. Meşe talaşı pürüzsüz bir yüzeye sahip iken hidrotermal karbonlaşma yüzeyin bozulmasına yol açmıştır. Selülozdan HTC eldesi için

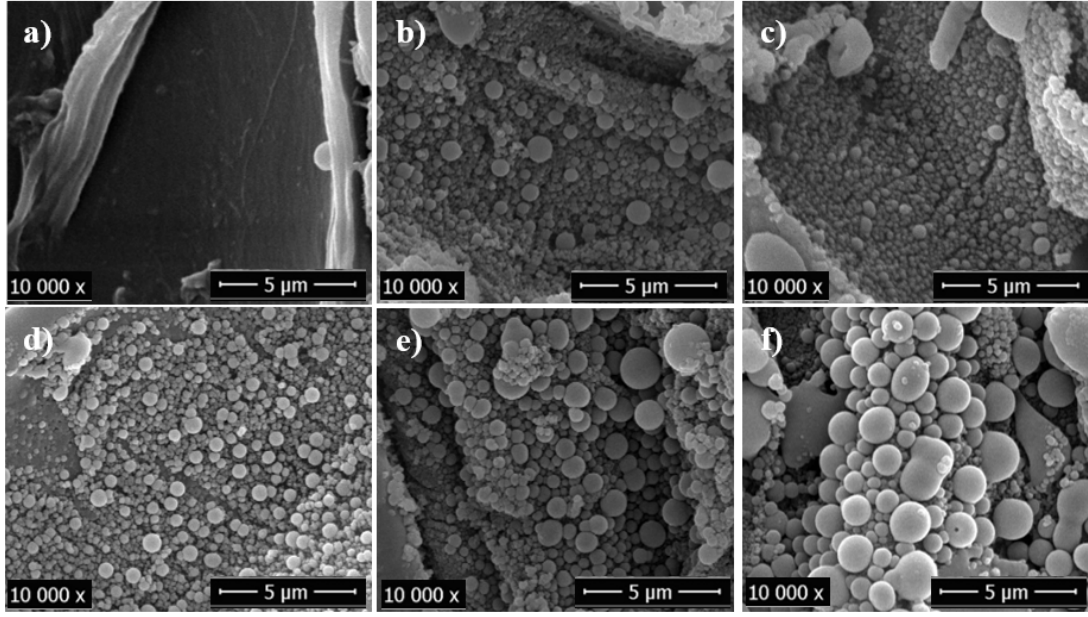
önerilen mekanizmada ilk basamağın hidroliz ile glukoz birimlerinin oluşması kabul edilir [20]. Biyokütle yapısındaki selüloz güçlü bir polimer olduğundan bozunmaya karşı direnç gösterir, elde edilen HTC yüzeylerinin düzensiz olmasına yol açar. Lignoselülozik biyokütle, düşük sıcaklıklarda ($T < 175^{\circ}\text{C}$) herhangi bir yapısal bozulmaya uğramaz ve lifli yapı büyük ölçüde muhafaza edilir. Biyokütle daha yüksek sıcaklıklarda hidrotermal olarak işlem gördüğünde, bozulmaya başlar ve küresel parçacıklar meydana gelir. Şekil 10'da lifli yapının büyük oranda korunduğu görülürken az da olsa küresel



Şekil 10. Hammadde ve 175°C'de elde edilen HTC'lerin SEM görüntüleri a) meşe talaşı b) 12 sa. c) 24 sa. d) 48 sa. e) 60 sa. f)72 sa. (SEM images of the raw material and HTCs obtained at 175°C. a) oak sawdust b) 12 h. c) 24 h. d) 48 h. e) 60 h. f) 72 h.)



Şekil 11. Hammadde ve 200°C'de elde edilen HTC'lerin SEM görüntüleri a) meşe talaşı b) 12 sa. c) 24 sa. d) 48 sa. e) 60 sa. f)72 sa. (SEM images of the raw material and HTCs obtained at 200°C. a) oak sawdust b) 12 h. c) 24 h. d) 48 h. e) 60 h. f) 72 h.)



Şekil 12. Hammadde ve 225°C’de elde edilen HTC’lerin SEM görüntüleri a) meşe talaşı b) 12 sa. c) 24 sa. d) 48 sa. e) 60 sa. f)72 sa. (SEM images of the raw material and HTC’s obtained at 225°C. a) oak sawdust; b) 12 h. c) 24 h. d) 48 h. e) 60 h. f) 72 h.)

yapıların meşe talaşı liflerinin üzerinde olduğu gözlemlenmektedir. Ancak, biyokütlenin doğal makro yapısı, küresel parçacıkların oluşmaya başlamasından sonra da korunmuştur. Şekil 11 ve 12’de sırasıyla 200 ve 225°C’de elde edilen HTC’lerin SEM görüntüleri gösterilmiştir. Bu sıcaklıklarda elde edilen HTC’lerde mikroküreler daha belirgin bir şekilde gözlenmektedir. 0,1-1,6 µm çapındaki küresel karbon yapılar düzensiz olup lifli yapı halen mevcuttur. HTC’lerin toplam yüzeyi lifli yapılar ve heterojen küreler olmak üzere iki ana bölgeye ayrılabilir. Elde edilen karbon kürelerin çap aralıkları Tablo 4’de verilmiştir. Sıcaklık yükseldikçe ve reaksiyon süresi arttıkça mikrokürelerin çaplarında belirgin bir artış olmuştur. Önceki çalışmalar, küresel karbonların parçacık boyutlarının kullanılan hammaddenin türüne ve hidrotermal işlemin koşullarına bağlı olarak değiştiğini göstermiştir [14, 19]. Genel olarak daha yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon süreleri ile küresel karbonların daha homojen hale geldiği ve çapının arttığı bildirilmektedir [32].

Tablo 4. Farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde oluşan küre çapları (nm). (Spherical particle diameters (nm) formed at different temperatures and reaction times)

	175°C	200°C	225°C
12 sa.	110-253 nm	188-565 nm	146-660 nm
24 sa.	105-497 nm	211-363 nm	165-356 nm
48 sa.	169-510 nm	250-554 nm	170-620 nm
60 sa.	185-570 nm	197-522 nm	185-720 nm
72 sa.	380-1225 nm	162-1677 nm	205-1170 nm

Meşe talaşının toplam BET yüzey alanı 1,50 m²/g iken elde edilen HTC’lerin BET yüzey alanları 15-23 m²/g arasında

değişiklik göstermektedir. 225°C, 12 saat reaksiyon süresinde elde edilen HTC’nin BET yüzey alanı 21,75 m²/g, mikrogözenek alanı 17,64 m²/g, mezogözenek alanı 4,11 m²/g olup ortalama gözenek boyutu 7,44 nm’dir. Hidrotermal karbon oluşumu düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden ve aktivasyon basamağı içermediğinden aktif karbonlara kıyasla düşük yüzey alanları oluşmaktadır. Özellikle, düşük sıcaklıklarda (130-250 °C) biyokütle veya karbonhidratlardan doğrudan sentezlendiklerinden, esasen çok sınırlı yüzey alanı ve gözenek hacimleri sergilerler [16]. Ancak fonksiyonel grupların yapıda korunması reaktiviteyi artırdığından HTC’ler adsorpsiyon, enerji depolanması, elektro-katalizör ve foto-katalizör uygulamalarında ve yüksek gözenekliliğe sahip istenilen özelliklere sahip aktif karbonların üretiminde kullanılabilirler [9, 18]

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, değersiz atık biyokütle olan meşe talaşından doğal kömüre benzeyen hidrotermal karbonlar (HTC) elde edilmiştir. HTC verimi tüm reaksiyon sürelerinde sıcaklığın artmasıyla birlikte azalmıştır. 175, 200 ve 225°C’de, 12 saat reaksiyon süresinde verimler sırasıyla %68,22, %65,16 ve %54,69’dur. Tüm HTC’lerin karbon içerikleri hammaddeden daha fazladır. En yüksek karbon içeriği 225°C’de 72 saatte %70,80 olarak bulunmuştur. Hidrotermal işlem ayrıca elde edilen ürünlerin oksijen içeriklerini düşürmüştür. En düşük oksijen içeriği 225°C’de 72 saatte %24,04 olarak bulunmuştur. Üst ısıl değer hammadde için 16,59 MJ/kg olarak hesaplanırken HTC’lerin 21,05-28,30 MJ/kg aralığında hesaplanmıştır.

HTC oluşumunda meydana gelen dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarından dolayı FT-IR spektrumlarında bazı piklerin şiddetleri gözle görünür bir

şekilde azalmıştır. Hidrotermal karbonlaşma pürüzsüz meşe yüzeyinin bozulmasına yol açmıştır. 175°C’de biyokütledeki lifli yapı büyük oranda korunurken 200 ve 225°C’de elde edilen HTC’lerde 0,1-1,6 µm çaplarındaki küresel karbon yapılar daha belirgin bir şekilde gözlenmektedir. HTC’lerin BET yüzey alanları 15-23 m²/g arasında değişiklik göstermektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Tekin K., Hydrothermal conversion of russian olive seeds into crude bio-oil using a CaO catalyst derived from waste mussel shells, *Energy Fuels*, 29 (7), 4382-4392, 2015.
2. Tekin K., Karagöz S. ve Bektaş S., A review of hydrothermal biomass processing, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 40, 673-687, 2014.
3. Jain A., Tekin K. ve Srinivasan M.P., Mesoporous Adsorbents from Biomass: Opportunities and Challenges in Hydrothermal Treatment, Air, Gas, and Water Pollution Control Using Industrial and Agricultural Solid Wastes Adsorbents, Editör: Sen, T.K., CRC Press New York, 2017.
4. Akalın M., Hydrothermal liquefaction of microalgae with metal halides for bio-crude production, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (2), 845-853, 2019.
5. Hu B., Wang K., Wu L., Yu S.H., Antonietti M. ve Titirici M.M., Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass, *Advanced Materials*, 22 (7), 813-828, 2010.
6. Kopac T, Sulu E., Comparison of the adsorption behavior of basic red 46 textile dye on various activated carbons obtained from Zonguldak coal, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (3), 1227-1240, 2019.
7. Marinovic A., Pileidis F.D. ve Titirici M.-M., Hydrothermal carbonisation (HTC): history, state-of-the-art and chemistry, *Porous Carbon Materials from Sustainable Precursors*, 32, 129, 2015.
8. Kubo S., Nanostructured carbohydrate-derived carbonaceous materials, University of Potsdam, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, 2011.
9. Titirici M.-M., White R.J., Falco C. ve Sevilla M., Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage, *Energy Environ. Sci.*, 5 (5), 6796-6822, 2012.
10. Titirici M.-M. ve Antonietti M., Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (1), 103-116, 2010.
11. Falco C., Baccile N. ve Titirici M.-M., Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons, *Green Chem.*, 13 (11), 3273-3281, 2011.
12. Wang T., Zhai Y., Zhu Y., Peng C., Xu B., Wang T., Li C. ve Zeng G., Acetic acid and sodium hydroxide-aided hydrothermal carbonization (HTC) of woody biomass for enhanced pelletization and fuel properties, *Energy Fuels*, 31 (11), 12200-12208, 2017.
13. Baccile N., Laurent G., Babonneau F., Fayon F., Titirici M.-M. ve Antonietti M., Structural characterization of hydrothermal carbon spheres by advanced solid-state MAS 13C NMR investigations, *J. Phys. Chem. C*, 113 (22), 9644-9654, 2009.
14. Titirici M.-M., Antonietti M. ve Baccile N., Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses, *Green Chem.*, 10 (11), 1204-1212, 2008.
15. Xue Y., Gao B., Yao Y., Inyang M., Zhang M., Zimmerman A.R. ve Ro K.S., Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: batch and column tests, *Chem. Eng. J.*, 200, 673-680, 2012.
16. Titirici M.-M., Sustainable carbon materials from hydrothermal processes, John Wiley & Sons, 1118622200, 2013.
17. Liu W.-J., Jiang H. ve Yu H.-Q., Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions, *Green Chem.*, 17 (11), 4888-4907, 2015.
18. Jain A., Balasubramanian R. ve Srinivasan M., Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review, *Chem. Eng. J.*, 283, 789-805, 2016.
19. Sevilla M. ve Fuertes A.B., Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides, *Chem.: Eur. J.*, 15 (16), 4195-4203, 2009.
20. Sevilla M. ve Fuertes A.B., The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose, *Carbon*, 47 (9), 2281-2289, 2009.
21. Sevilla M., Fuertes A.B. ve Mokaya R., High density hydrogen storage in superactivated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials, *Energy Environ. Sci.*, 4 (4), 1400-1410, 2011.
22. Liu Z., Quek A., Hoekman S.K. ve Balasubramanian R., Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization, *Fuel*, 103, 943-949, 2013.
23. Sirmsir H., Eltugral N. ve Karagoz S., Hydrothermal carbonization for the preparation of hydrochars from glucose, cellulose, chitin, chitosan and wood chips via low-temperature and their characterization, *Bioresour. Technol.*, 246, 82-87, 2017.
24. Veisi H., Nasrabadi N.H. ve Mohammadi P., Biosynthesis of palladium nanoparticles as a heterogeneous and reusable nanocatalyst for reduction of nitroarenes and Suzuki coupling reactions, *Appl. Organomet.*, 30 (11), 890-896, 2016.
25. ASTM E871-82-Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels, ASTM International, 2013.
26. ASTM E872-82-Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, ASTM International, 2013.

27. ASTM D1102-84-Standard Test Method for Ash in Wood, ASTM International, 2011.
28. Li S., Xu S., Liu S., Yang C. ve Lu Q., Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas, *Fuel Process. Technol.*, 85 (8), 1201-1211, 2004.
29. Basu P., *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*, Academic press, 0080961622, Boston, 2010.
30. Parshetti G.K., Hoekman S.K. ve Balasubramanian R., *Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches*, *Bioresour. Technol.*, 135, 683-689, 2013.
31. Volpe M., Goldfarb J.L. ve Fiori L., *Hydrothermal carbonization of Opuntia ficus-indica cladodes: Role of process parameters on hydrochar properties*, *Bioresour. Technol.*, 247, 310-318, 2018.
32. Baccile N., Weber J., Falco C., Titirici M. M., *Characterization of hydrothermal carbonization materials. Sustainable Carbon Materials from Hydrothermal Processes*; John Wiley & Sons, Ltd.: Hobok