



**ANTEP FISTIĞI KABUĞUNDAN  
HİDROTERMAL KARBON ÜRETİMİ  
VE KARAKTERİZASYONU**

**Melike AHTİK**

**2022  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı  
Dr. Öğr. Üyesi Betül ERCAN**

**ANTEP FISTIĞI KABUĞUNDAN HİDROTERMAL KARBON ÜRETİMİ  
VE KARAKTERİZASYONU**

**Melike AHTİK**

**T.C.  
Karabük Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında  
Yüksek Lisans Tezi  
Olarak Hazırlanmıştır**

**Tez Danışmanı  
Dr. Öğr. Üyesi Betül ERCAN**

**KARABÜK  
Nisan 2022**

Melike AHTİK tarafından hazırlanan “ANTEP FISTIĞI KABUĞUNDAN HİDROTERMAL KARBON ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Dr. Öğr. Üyesi Betül ERCAN .....

Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 20/04/2022

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Selhan KARAGÖZ (KBÜ) .....

Üye : Doç. Dr. Soner ÇAKAR (BEÜN)

Online

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Betül ERCAN (KBÜ) .....

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ .....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

*“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”*

Melike AHTİK

## **ÖZET**

**Yüksek Lisans Tezi**

### **ANTEP FISTIĞI KABUĞUNDAN HİDROTERMAL KARBON ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Melike AHTİK**

**Karabük Üniversitesi**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı:**

**Dr. Öğr. Üyesi Betül ERCAN**

**Mayıs 2022, 41 sayfa**

Bu çalışmada, Antep fıstığı kabuklarının hidrotermal karbonizasyonu 200, 225 ve 250 °C'de 6, 12 ve 24 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık ve bekleme süresinin hidroçar verimleri ve özelliklerine etkisi incelenmiştir. Hidroçar verimi sıcaklık artıka azalırken, aynı sıcaklıkta bekleme süresindeki artış hidroçar verimlerinde çok önemli bir değişime neden olmamıştır. En düşük hidroçar verimi 250 °C ve 24 saatlik bekleme süresinde elde edilmiştir. Katalizör olarak okzalik asit di hidrat ( $H_2C_2O_4 \cdot 2 H_2O$ ) kullanılmıştır. Katalitik deneyler 200, 225 ve 250 °C'de 12 saatlik reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Katalizör kullanımı ile hidroçar verimlerinde artış meydana gelmiştir. Ancak sıcaklıktaki artış katalizörsüz deneylerde olduğu gibi hidroçar verimlerinde azalmaya yol açmıştır. Katalizör kullanımı ile hidroçarların özelliklerinde de değişimler gözlenmiştir.

**Anahtar Sözcükler :** Antep fıstığı kabuğu, hidrotermal karbonizasyon, hidroçar.

**Bilim Kodu** : 91514

## **ABSTRACT**

**M. Sc. Thesis**

### **PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF HYDROTHERMAL CARBON FROM PISTACHIO SHELL**

**Melike AHTİK**

**Karabük University**

**Institute of Graduate Programs**

**Department of Metallurgy and Materials Engineering**

**Thesis Advisor:**

**Asst. Prof. Dr. Betül ERCAN**

**April 2022, 41 pages**

In this work, hydrothermal carbonization of pistachio shells was carried out at 200, 225 and 250 °C for 6, 12 and 24 h. The effect of temperature and holding time on the yields and properties of hydrochars were investigated. While the hydrocar yield decreased as the temperature increased, the increase in the holding time at the same temperature did not cause a significant change in the hydrocar yields. The lowest hydrochar yield was obtained at 250 °C for 24 h. Oxalic acid dihydrate ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) was used as a catalyst. Catalytic experiments were carried out at 200, 225 and 250 °C for 12 h. Hydrocar yields increased with the use of catalysts. However, the increase in temperature led to a decrease in hydrochar yields, as in the experiments without catalyst. Changes in the properties of hydrocars were also observed by using catalysts.

**Key Word** : Pistachio Shells, Hydrothermal Carbonization, Hydrochar.

**Science Code** : 91514



## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca rehberliği, motivasyonu ve sürekli desteği için danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Betül ERCAN' en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu tez çalışmamda verdikleri destek, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli hocalarım Prof. Dr. Selhan Karagöz ve Doç. Dr. Kubilay Tekin' e teşekkür ederim.

Bana eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, ilerlemem için her tür imkanı sunan aileme ve bu süreçte beni sürekli destekleyen eşim Mustafa Ahtik'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü tarafından KBU FYL-2020-2359'nolu proje ile desteklenmiştir. Karabük Üniversitesi BAP Koordinatörlüğüne verdikleri maddi destekten dolayı teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
BÖLÜM 1 .....	1
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2 .....	2
GENEL BİLGİLER .....	2
2.1. BİYOKÜTLE .....	2
2.2. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM PROSESLERİ .....	5
2.2.1. Piroliz.....	6
2.2.2. Yakma.....	8
2.2.3. Hidrotermal İşlem.....	8
2.2.3.1. Hidrotermal Karbonizasyon.....	10
2.2.3.2. Hidrotermal Sıvılaştırma.....	13
2.2.3.2. Hidrotermal Gazlaştırma.....	13
2.4. LİTERATÜR TARAMA .....	14
BÖLÜM 3 .....	18
DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	18
3.1. HAMMADDE .....	18
3.2. HİDROÇARLARIN SENTEZİ.....	18
3.3. KISMİ (PROXIMATE) ANALİZLER .....	19
3.3.1. Nem Tayini .....	19

3.4. NİHAİ (ULTİMATE) ANALİZLER .....	19
3.4.1. Elementel Analizler .....	19
3.5. DİĞER ANALİZLER .....	20
3.5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi.....	20
3.5.2. X Işınları Kırınım Desenleri Analizi .....	20
3.5.3. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopik Analizi .....	20
3.5.4. pH Ölçümleri .....	20
BÖLÜM 4 .....	21
SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	21
4.1. ANTEP FISTIĞI KABUKLARININ HİDROTERMAL KARBONİZASYONUNDA HİDROÇAR VERİMLERİNE SICAKLIK, SÜRE VE OKZALİK ASİT KULLANIMININ ETKİSİ.....	21
4.2. HİDROÇARLARIN KARAKTERİZASYONU .....	23
BÖLÜM 5 .....	32
SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	32
KAYNAKLAR .....	34

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Lignoselülozik biyokütle içindeki lignin, selüloz ve hemiselüloz gösterimi.....	3
Şekil 2.2. Lignin (a) ve selüloz (b) ve hemiselüloz (c) yapıları. ....	4
Şekil 2.3. Biyokütlenin Termokimyasal Dönüşüm Yöntemleri. ....	6
Şekil 2.4. Yavaş, orta, ve hızlı pirolizin tipik çalışma sıcaklıkları. ....	
Şekil 2.5. Farklı sıcaklıklarda 4 saatlik bekleme süresinde lignoselülozik biyokütleden elde edilen hidroçarların resimleri.....	10
Şekil 4.1. Antep fıstığı kabuğunu farklı büyütmelede SEM görüntüleri (a) 1,00 K X (b) 2,00 K X (c) 5,00 K X (d) 10,00 K X. ....	26
Şekil 4.2. Hidroçarların SEM görüntüleri termal (a) 200°C, (b) 225°C, (c) 250°C), ve katalizörlü (d) 200°C, (e) 225°C, (f) 250°C) (12 saat reaksiyon süresi, 10,000 KX büyütmede). ....	27
Şekil 4.3. 1000 KX ve 2000 KX büyütmede katalizörsüz (a) ve katalizörlü (b) hidrotermal karbonizasyon işleminden elde edilen hidroçarların 200 °C' deki görüntüleri. ....	28
Şekil 4.4. XRD desenleri (a) Antep fıstığı kabuğu, (b) Antep fıstığı kabuklarının 200, 225 ve 250 °C'lerde ve 12 saatlik reaksiyon süresinde katalizörsüz hidrotermal karbonizasyonundan elde edilen hidroçarlar (c) Antep fıstığı kabuklarının 200, 225 ve 250 °C'lerde ve 12 saatlik reaksiyon süresinde H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O katalizörü kullanılarak hidrotermal karbonizasyonundan elde edilen hidroçarlar. ....	29
Şekil 4.5. FTIR spektrumları (a) Antep fıstığı kabuğu , (b) Antep fıstığı kabuğunun elde edilen hidroçarlar c) Katalizör varlığında Antep fıstığı kabuğunun elde edilen hidroçarlar. ....	31

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Çizelge 2.1. Dünyadaki Antep fıstığı üretimi .....	5
Çizelge 2.2. Suyun sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olarak fizikokimyasal özellikleri .....	9
Çizelge 2.3. Biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonunda kullanılan biyokütle çeşitleri ve elde edilen hidroçar verimleri.....	11
Çizelge 4.1. Antep fıstığı kabuklarının hidrotermal karbonizasyonundan elde edilen hidroçarların verimleri.....	21
Çizelge 4.2. Antep fıstığı kabuklarının katalizörlü ve katalizörsüz hidrotermal karbonizasyonundan elde edilen verimleri. ....	
Çizelge 4.3. Hidrotermal karbonizasyon öncesi ve sonrası ortam pH değerleri.....	23
Çizelge 4.4. Antep fıstığı kabuklarının hidrotermal karbonizasyonundan elde edilen hidroçarların elementel analiz sonuçları.....	24
Çizelge 4.5. Katalizörlü ve katalizörsüz Antep fıstığı kabuklarının hidrotermal karbonizasyonunda elde edilen hidroçarların elementel analiz sonuçları. ....	25
Çizelge 4.6. Katalizörlü ve katalizörsüz Antep fıstığı kabuklarının hidrotermal karbonizasyonundan elde edilen hidroçarların üst ısıl değerleri. ....	26

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: santigrat
MPa	: megapaskal
J	: Joule
Kj	: kilojoule
MJ	: mega joule
G	: gram
Kg	: kilogram
mmol	: milimol
$\epsilon$	: dielektrik sabiti
pH	: hidrojen gücü
H <sub>2</sub>	: Hidrojen gazı
N <sub>2</sub>	: Azot gazı
Ar	: Argon gazı
He	: Helyum gazı
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	: Okzalik asit dihidrat
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	: potasyum karbonat
KOH	: potasyum hidroksit
Ni	: nikel
Ru	: rutenyum
Rh	: rodyum
XRD	: X ışınları kırınım desenleri analizi
ÜİD	: Üst ısıl değer
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
SEM	: Taramalı elektron mikroskop

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Bir cismin iş yapabilme yeteneği olarak tanımlanan enerji, tarih boyunca toplumları şekillendiren, toplumların ekonomik ve sosyal gelişimlerini sağlayan, insan oğlunun gelişimine dolaylı ya da doğrudan katkı sağlayan bir unsurdur [1]. Enerji ihtiyacı artan nüfus, hızlı kentleşme ve sanayileşme, artan milli gelir nedeniyle her geçen gün hızla artmaktadır [2]. Günümüzde enerji ihtiyacının büyük bir çoğunluğu kömür, petrol ve doğal gaz olan fosil kaynaklardan karşılanmaktadır. Ancak fosil kaynaklar sonludur ve kullanımları ile çevreye zararlı gazların salınması ile sera gazı etkisine yola açarak küresel ısınmaya neden olmaktadır [1,3] . Bu nedenle fosil kaynaklı hammadde ve enerjiye alternatif olarak yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı sürdürülebilir bir toplum ve temiz bir çevre için gereklidir. Başlıca yenilenebilir enerji kaynakları biyokütle, rüzgar, güneş, jeotermal ve hidroelektriktir [4]. Biyokütle bol bulunan sürdürülebilir yakıt, kimyasal ve karbon malzemelerin üretimi için gerekli tek yenilenebilir enerji kaynağıdır. Günümüzde toplam enerji ihtiyacının %10 biyokütleden karşılanmaktadır [1]. 2050 yılına kadar biyokütleden elde edilecek enerjinin  $150 \times 10^{19}$  kJ olarak gerçekleşmesi öngörülmektedir [1]. Bu nedenle biyokütle kaynaklarının enerji ve hammadde eldesinde etkin ve verimli kullanılması önemli hale gelmektedir.

Önerilen tez çalışmasında atık lignoselülozik biyokütle olan Antep fıstığı kabuğundan hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile hidroçar sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Okzalik asitin hidroçar verimine etkisi ve özellikleri de incelenmiştir.

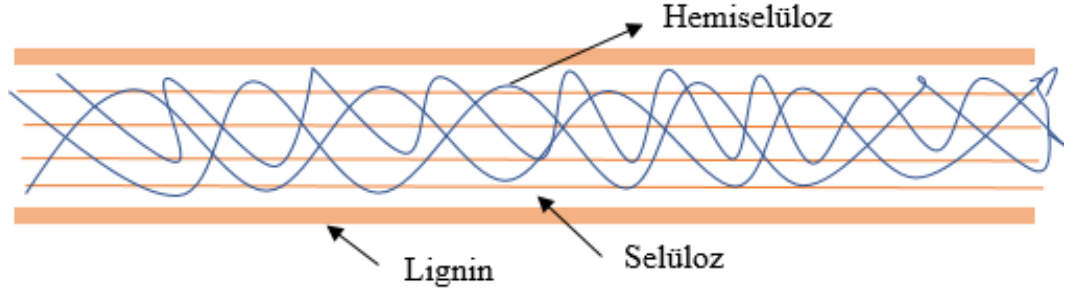
## BÖLÜM 2

### GENEL BİLGİLER

#### 2.1. BİYOKÜTLE

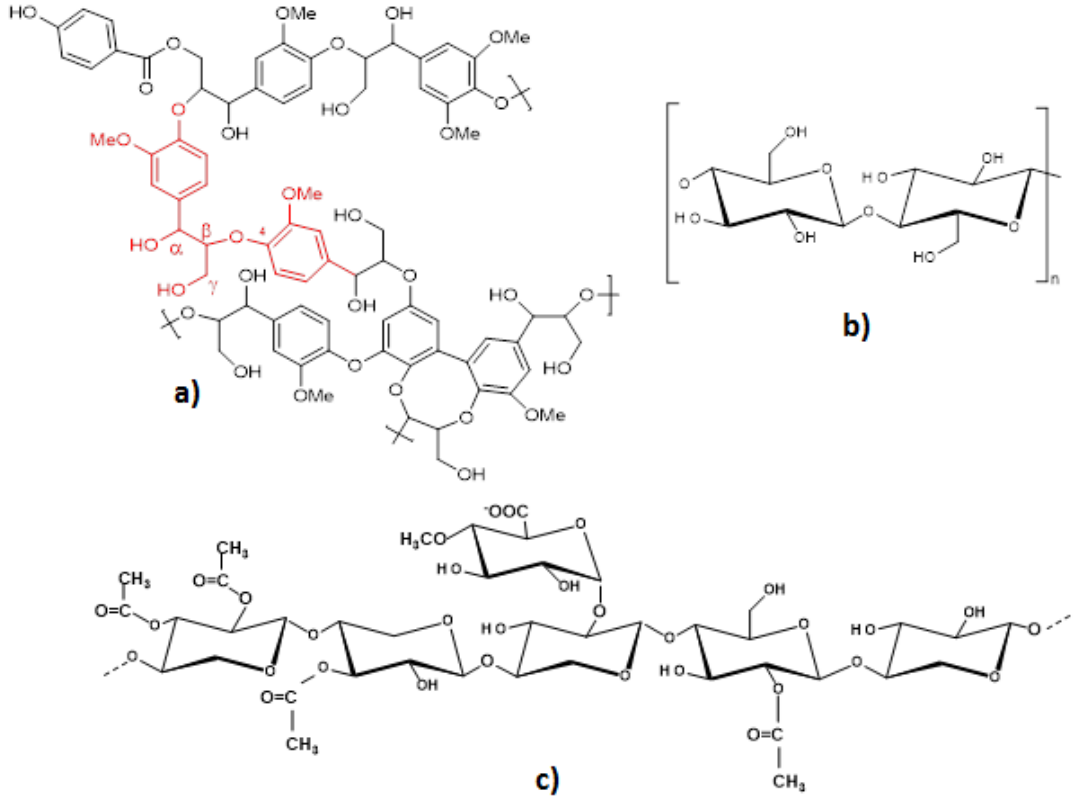
Biyokütle bitki ya da hayvanlardan elde edilen bozulabilen organik madde olarak tanımlanabilir [5]. Biyokütle atmosferik CO<sub>2</sub>, su ve güneş ışığından fotosentez yoluyla meydana gelmektedir. Bu nedenle biyokütle sıfır CO<sub>2</sub> emisyonu ile yakıt ve kimyasalların üretiminde petrole eşdeğer yeryüzünde sürdürülebilir tek organik karbon kaynağıdır [6]. Biyokütle kaynakları karbohidratça zengin (mısır, şeker kamışı gibi), lipitçe zengin (palmiye, yosun gibi) ve lignoselülozik biyokütle olmak üzere 3 ana başlıkta toplanabilir[7]. Lignoselülozik biyokütle düşük yoğunluğa sahip başlıca karbon hidrojen, ve oksijen elementlerini içeren bir katıdır [5]. Lignoselülozik biyokütlenin çeşidine bağlı olarak eser miktarda kükürt, azot ve inorganik elementler de içerebilir. Lignoselülozik biyokütle doğada bol bulunuşu, ucuz olması ve gıda olarak tüketilmediği için insan besin zincirinde yer almadığı için enerji ve biyomalzemelerin üretiminde en önemli biyokütle kaynağı olarak görülmektedir [8]. Lignoselülozik biyokütlenin yapısında başlıca lignin, selüloz, hemiselüloz ve ekstraktif madde vardır. Lignin, biyokütlenin dış hücre duvarında bulunurken, selüloz bir lignin kabuğu içinde yer almakta ve amorf bir yapıya sahip olan hemiselüloz, selüloz içinde ve selüloz ile lignin arasında bulunmaktadır. (Şekil 2.1.)





Şekil 2.1. Lignoselülozik biyokütle içindeki lignin, selüloz ve hemiselüloz gösterimi.

Selüloz ve lignin başlıca eter bağlarını içeren kovalent bağlarla birbirine bağlıdır [9]. Selüloz ve lignin, selüloz ve hemiselüloz arasında hidrojen bağları da bulunmaktadır. Selüloz, d-glukopiranoz halkalarının  $\beta$ -(1-4)-glikosidik bağlarla birbirine bağlandığı doğal bir lineer polisakkarittir [10]. Lignin sinapil, koniferil ve p-kumarilalkol içeren fenil propan birimlerinden oluşan doğal bir polimerdir [11]. Hemiselüloz ise  $\beta$ -1,4 bağlı şeker birimlerinden meydana gelen heteropolisakkarittir. Lignoselülozik biyokütle bileşenlerinin yüzde bileşimi bitki türüne, büyüme ve çevre koşullarına bağlı olarak değişiklik gösterse de lignoselülozik biyokütle de ağ.% 40–50 selüloz, ağ.% 15-30 hemiselüloz, ağ.% 16-33 lignin, ağ.% 1-10 ekstraktif madde bulunmaktadır [1,12]. Şekilde lignin ve selüloz yapıları gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Lignin (a), Selüloz (b) ve Hemiselüloz (c) yapıları.

Biyokütleden enerji, kimyasal ve biyomalzemelerin eldesinde yaygın olarak atık biyokütleler (ağaç işleme, tarımsal kalıntılar ve tarımsal endüstriyel atıklar vb.) yaygın olarak kullanılmaktadır. Dünya çapında tarım ve tarımsal gıda işleme faaliyetleri sonucunda büyük miktarda yan ürün ve atık meydana gelmektedir [13]. Bu atıklardan katma değeri yüksek ürünlerin elde edilmesi sürdürülebilir tarım ve tarımsal gıda endüstrileri için önem arz etmektedir.

Antep fıstığı kabuğu kabuklu kuruyemiş işleme fabrikalarında oluşan tarımsal gıda işleme atıklarından biridir. Antep fıstığı Türkiye de yetiştirilen önemli bir meyvedir. Türkiye Antep fıstığı üretiminde dünyanın üçüncü büyük üreticisidir [14]. Çizelge 2.1.'de Antep fıstığı üretimi yapan ülkelerin üretim miktarları gösterilmiştir.

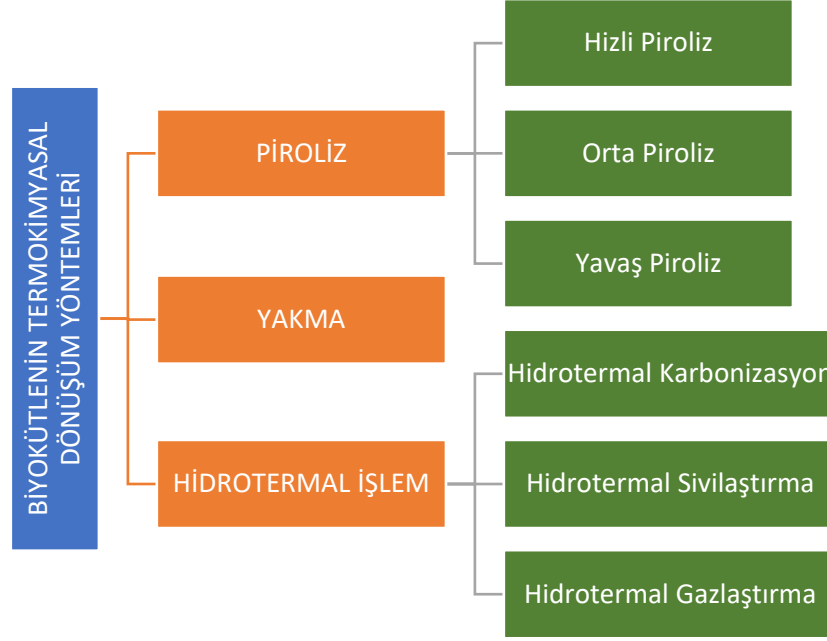
Çizelge 2.1. Dünyadaki Antep fıstığı üretimi [14].

Ülke	Üretim (ton)
İran	446,647
Amerika	213,000
Türkiye	128,000
Suriye	57,300
Çin	48,700
Yunanistan	9,000
Afganistan	3,000
Tunus	2,600
İtalya	1,600
Kırgızistan	800
Diğerleri	1532
<b>TOPLAM</b>	<b>912,179</b>

Dünyanın sayılı Antep fıstığı üreticilerinden olan ülkemizde Antep fıstığının kabukların atık lignoselülozik biyokütle hammaddesi olarak kullanılıp, yenilebilir enerji ve biyomalzeme üretiminde değerlendirilmesi önemlidir.

## 2.2. BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜM PROSESLERİ

Biyokütle dönüşüm prosesleri termokimyasal ve biyolojik olarak iki ana başlıkta toplanabilir [15]. Biyolojik dönüşüm prosesinde ön işlem ve enzimatik hidroliz ile biyokütleden indirgen şeker elde edilir daha sonra mikrobiyal fermantasyon ile indirgen şekerden yakıt ve kimyasallar elde edilmektedir [16]. Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm prosesinde ise biyokütle ısı ve katalizör yardımıyla ısı, elektrik, katı, sıvı ve gaz biyoyakıtlara dönüşmektedir [16,17]. Termokimyasal biyokütle dönüşüm süreçleri için kullanılan başlıca yöntemler Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm yöntemleri.

### 2.2.1. Piroliz

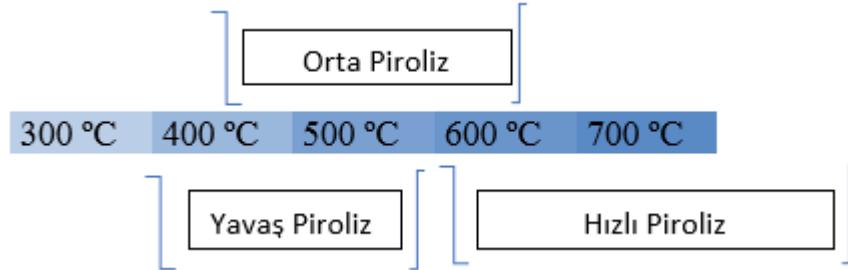
Piroliz biyokütlenin oksijensiz ortamda inert gaz ( $N_2$ , Ar, and He) varlığında 300-900 °C sıcaklıklarda farklı ısıtma hızlarında katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesi işlemidir [18,19]. Piroliz sırasında aşağıdaki değişimler meydana gelmektedir [19].

- 1) Biyokütle içindeki sıcaklık, ısı kaynağından sağlanan ısı transferi ile artar.
- 2) Bu yüksek sıcaklıkta birincil piroliz reaksiyonlarının başlaması ile uçucular açığa çıkar ve çar oluşur.
- 3) Sıcak uçucuların daha soğuk katılara akışı ile daha soğuk ve pirolize uğramamış biyokütle ile sıcak uçucular arasında ısı transferi gerçekleşir.
- 4) Biyokütlenin daha soğuk kısımlarındaki bazı uçucuların yoğunlaşması ikincil reaksiyonlarla tar üretebilir.
- 5) 2. Maddede belirtilen birincil piroliz reaksiyonları devam ederken otokatalitik olarak gerçekleşen ikincil piroliz reaksiyonları da aynı anda birbiriyle yarış halinde ilerler.
- 6) Daha fazla termal ayrışma, dönüşme, su-gaz tepkimeleri, radikallerin yeniden birleşmesi, ve dehidrasyon reaksiyonları sıcaklık, basınç, kalma süresi gibi piroliz proses değişkenlerine bağlı olarak meydana gelebilir.

Piroliz deneysel çalışma koşullarına bağlı olarak üç sınıfa ayrılabilir:

- 1) Yavaş piroliz: Düşük sıcaklıklarda, daha düşük ısıtma hızlarında uzun bekleme sürelerinde gerçekleşir. Bu pirolizde ana ürün katı maddedir. Karbonizasyon olarak da adlandırılan bu piroliz çeşidi biyokütleden çar kömürü üretimi için kullanılan en eski yöntemdir[20].
- 2) Orta Piroliz: Orta derecedeki çalışma sıcaklıkları ve ısıtma hızlarında gerçekleştirilen pirolizdir.
- 3) Hızlı Piroliz: Yüksek sıcaklıklarda, yüksek ısıtma hızlarında ve kısa ekleme sürelerinde gerçekleştirilen pirolizdir. Biyokütlenin hızlı pirolizi sonucu elde edilen ana ürün biyoyağ veya biyoyakıt olarak adlandırılan sıvı üründür. Biyokütlenin hızlı pirolizinden %75 gibi bir verimle biyoyağ elde etmek mümkündür. Ancak bunun için biyokütle yüksek ısıtma hızlarında saniyeler içinde ısıtılmalı, piroliz ürünleri reaksiyon ortamından ve soğutuculardan hemen uzaklaştırılarak optimum çalışma sıcaklıkları 400-500 °C arasında olmalıdır [21].

Şekil 2.4. de yavaş, orta ve hızlı pirolizin tipik çalışma sıcaklıkları gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Yavaş, orta, ve hızlı pirolizin tipik çalışma sıcaklıkları.

Üç piroliz çeşidinde de katı, sıvı ve gaz ürün elde edilmektedir. Ancak uygulanan piroliz çeşidine bağlı olarak ana ürün değişmektedir. Biyokütlenin pirolizden elde edilen sıvı ürün karbosilik asit, alkol, aldehit, ester, ve fenolik bileşikleri içeren oksijenli bileşiklerden oluşan içerisinde su bulunan bir karmaşık bir yapıya sahiptir [18]. Diğer ürünler çar olarak da adlandırılan karbonca zengin katı ürün ve başlıca CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, ve H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>-,C<sub>3</sub>- ve C<sub>4</sub>- gazlarını içeren yoğunlaşamayan gazları içeren üründür [20].

### 2.2.2. Yakma

Biyokütlenin yakılması en eski yöntemlerden biri olup 800-1600 °C sıcaklıklarda ısı ve güç üretimi için gerçekleştirilir. Biyokütlenin yakılması işlemi başlıca karbondioksit ve su içeren baca gazı ile ısı enerjisi elde etmek için yakıtın oksijenle hızlı reaksiyonu ile gerçekleşir. Yakma işleminde alev sıcaklığı biyokütlenin ısı değerine, nem içeriğine, yakıt-hava oranı ve fırının yapısına bağlı olarak 1650 °C'yi aşabilir[18]. Örneğin, odunun yanması aşırı hava yardımıyla 1000 °C' de gerçekleştirilir. Biyokütlenin doğrudan yakılması ile buhar türbinlerinde ısı ve/veya elektrik elde edilmektedir [5]. Biyokütlenin doğrudan yakılmasının bazı dezavantajları bulunmaktadır. Yüksek nem içeriğine sahip biyokütle yanma esnasında enerji kaybına yol açmakta veya yanmayı engellemektedir. Bu nedenle yüksek nem içeriğine sahip biyokütlelerin doğrudan yakılma işlemi için önceden kurutulması gerekmektedir. Buda maliyeti arttırmaktadır [22]. Biyokütlerdeki alkali bileşikler nedeniyle aglomerasyon ve kül kirliliği meydana gelmektedir. Bir diğer dezavantaj ise modern elektrik santrallerine yeterli miktarda hacimli biyokütle tedariki sağlamanın ve bunları korumanın zorluğudur [18]. Biyokütle ile ilgili çalışmalar daha çok sıvılaştırma üzerine yoğunlaşsa da elektrik üretimi için biyokütlenin doğrudan yakılmasının daha iyi seçenek olup olmadığı tartışılmaktadır.

### 2.2.3. Hidrotermal İşlem

Biyokütlenin hidrotermal proses ile biyoyakıtlara ve biyomalzemelere dönüştürülmesi önemli çevre dostu termokimyasal dönüşüm yöntemlerinden biridir. Bu yöntemle biyokütle su içinde katı, sıvı ve gaz ürünleri içeren biyoyakıtlara ve katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülebilirler. Hidrotermal jeolojik orijine sahip bir terimdir. İlk olarak İngiliz Jeolog Sir Roderick Murchison tarafından suyun yüksek sıcaklık ve basınçta yer kabuğunda değişikliklere yol açarak çeşitli kaya ve minerallerin oluşumunu açıklamak için kullanılmıştır [23]. Postmagmatik ve metasomatik evrelerde oluşan minerallerin büyük bir kısmının su varlığında yüksek sıcaklık ve basınçta hidrotermal yöntemle oluştuğu bilinmektedir. Yüksek sıcaklık ve basınçta su varlığında minerallerin doğada oluşumunu anlamak hidrotermal teknolojinin gelişimine yol açmıştır [23]. Hidrotermal işlem yüksek sıcaklık ve basınçta

gerçekleşir. Yüksek sıcaklıktaki su ya da sıkıştırılmış su terimi kritik sıcaklık ve basınç (374 °C ve 221 bar) altındaki su için kullanılmaktadır. Kritik sıcaklık ve basınç üstündeki su ise süper kritik su olarak adlandırılmaktadır. Suyun özellikleri sıcaklığa ve basınca bağlı olarak değiştiği için, kritik altı ve kritik üstü farklı özelliklere sahiptirler). Çizelge 2.2. de suyun oda ve kritik altı/üstü koşullarda fiziksel ve kimyasal özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Suyun sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonu olarak fizikokimyasal özellikleri [24].

	<i>Su</i>	<i>Kritik altı su</i>	<i>Kritik üstü su</i>
<b>Sıcaklık (°C)</b>	0-100	100-374	>374
<b>Buhar basıncı (MPa)</b>	0,003 (24°C)	22,1 (374°C)	>22,1
<b>Faz</b>	sıvı	sıvı	faz ayrımı yok
<b>Yoğunluk (<math>\rho</math>) [g/cm<sup>3</sup>]</b>	0,997 (25°C)	0,692 (330°C, 30 MPa)	0,252 (410°C, 30 MPa)
<b>Viskozite (<math>\mu</math>) [Pa.s]</b>	Sıvı:884 Gaz:9,9 (25°C)	Sıvı:50,4 Gaz:30,7 (371°C)	düşük
<b>Isı kapasitesi (<math>C_p</math>) [J.g<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>]</b>	Sıvı:4,2 Gaz:2 (25°C)	Sıvı:69 Gaz:145 (371°C)	1300 (400°C,25MPa)
<b>Dielektrik sabiti (<math>\epsilon</math>)</b>	78,5 (25°C,0,1 MPa)	18,2 (330°C,30 MPa)	5,9 (400°C,25 MPa)
<b>İyonizasyon sabiti (<math>K_w</math>) [mol<sup>2</sup>.L<sup>-2</sup>]</b>	10 <sup>-14</sup> (25°C)	10 <sup>-11</sup> (300°C )	10 <sup>-20</sup> (400°C)

Suyun sıcaklığın ve basıncına bağlı olarak özelliklerinin değişmesi, biyokütlenin hidrotermal işleme dönüşümünde önemli avantajları da beraberinde getirmektedir. Hidrotermal dönüşüm esnasında sıcak su bir çözücü, bir reaktif ve hatta bir katalizör gibi davranmaktadır [25]. Örneğin çoğu lignoselülozik biyokütle (lignin ve selüloz) suda çözünmezken kritik altı veya kritik üstü suda çözünmektedir [26]. Hidrotermal işlemin diğer bir avantajı ise nem içeriği yüksek biyokütller için uygun olmasıdır. Hidrotermal işlemde hammaddenin kurutulmasına gerek yoktur. Hidrotermal işlem ıslak, nem içeriği yüksek her türlü biyokütle için uygun bir termokimyasal dönüşüm yöntemidir [3]. Biyokütlenin hidrotermal işleminin sonucunda kısmı de-oksijene

olmuş ham biyo-yağ, gaz ve katı ürün elde edilir [18]. Biyokütlenin hidrotermal işlemi kendi içinde 3 ana yöntemi barındırmaktadır. Hidrotermal sıvılaştırma genelde 280-380 °C, hidrotermal gazlaştırma 400-700 °C ve hidrotermal karbonlaştırma 180-250 °C çalışma sıcaklıklarında gerçekleştirilmektedir [1].

### 2.2.3.1. Hidrotermal Karbonizasyon

Önemli termokimyasal dönüşüm süreçlerinden biri olan hidrotermal karbonizasyon 180-250 °C sıcaklıklarda otojenik basınçlarda farklı reaksiyon sürelerinde (dakikalardan saatlere varan) otojenik basınçlarda nötr veya asidik ortamda gerçekleştirilir [27,28]. Hidrotermal karbonizasyon ile biyokütle hidroçar adı verilen karbonca zengin koyu kahve renkli veya siyah bir katıya dönüşmektedir. Şekil 2.5. de liginoselülozik biyokütleden elde edilen hidroçarların resimleri gösterilmiştir [28].



Şekil 2.5. Farklı sıcaklıklarda 4 saatlik bekleme süresinde liginoselülozik biyokütleden elde edilen hidroçarların resimleri.

Hidrotermal karbonizasyon sonucunda elde edilen hidroçar verimleri %35 ile %80 arasında değişmektedir [29]. Hidrotermal karbonizasyon ilk kez 1913 yılında Friedrich Bergius tarafından kömürün oluşum mekanizmasını açıklamak için selüloza uygulanmış ve Friedrich Bergius Nobel ödülünü almıştır [29]. Daha sistematik araştırmalar Berl ve arkadaşları tarafından farklı biyokütle kaynakları ile farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir [28]. pH'ın reaksiyon sonucu üzerindeki etkisi bozunma mekanizmalarındaki farklılıklar daha sonra keşif edilmiştir. Hidrotermal karbonizasyona olan ilgi 2001 yılında, hidrotermal karbonizasyon ile şekerlerden karbon küreler oluşumunun ortaya konması ile yeniden başlamıştır [30]. Bu çalışmada hidrotermal karbonizasyon işlemi 190 °C sıcaklıkta 5 saat bekleme süresinde



gerçekleştirilmiş ve hammadde olarak şeker çözeltisi (1.5 M) kullanılmıştır. Şekerlerden elde edilen hidroçarların pürüzsüz ve tek dağılımlı parçacık boyutunda olduğu ortaya konmuştur [30]. Titirici ve ark. glikoz, ksiloz, maltoz, sakaroz, amilopektin, nişasta, furfural ve hidrokroksimetil furfural (HMF)'ı karbon kaynağı olarak kullanmış ve hidrotermal karbonizasyon işlemini 180 ° C ve 24 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirmiştir [31]. Glikoz, selüloz ve lignosellulozik biyokütlenin 180-280 °C sıcaklıklarda 24 saatlik kalma süresinde hidrotermal karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir [31]. Sıcaklığın hidrotermal karbonizasyonda en etkili parametre olduğu belirtilmiş ve hidrotermal karbonizasyonda kullanılan malzemenin çeşidinin karbon oluşum mekanizmasına etkisi ortaya konmuştur. Biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonunda başlıca hidroliz, dehidrasyon, dekarboksilasyon, aromatisasyon ve yeniden birleşme reaksiyonlarını rol oynamaktadır [32].

Biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonda oluşan hidroçar verimine ve özelliklerine etki eden parametreler biyokütle türü, karbonizasyon sıcaklığı, bekleme süresi, basınç, biyokütle konsantrasyonu (Biyokütle/su oranı) şeklinde sıralanabilir [33].

Biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonunda kullanılan biyokütle çeşitleri ve elde edilen hidroçar verimleri Çizelge 2.3. de gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonunda kullanılan biyokütle çeşitleri ve elde edilen hidroçar verimleri.

<b>Biyokütle Türü</b>	<b>Sıcaklık (°C)</b>	<b>Bekleme Süresi (sa)</b>	<b>Hidroçar Verimi (ağ.%)</b>	<b>Referans</b>
Selüloz	230	0,5	55,4	[34]
Selüloz	250	4	36,5	[35]
Lignin	245	20	57,0	[36]
Selüloz	245	20	52,0	[36]
Glikoz	200	24	45,01	[37]
Çitin	200	24	85,03	[37]
Çitozan	200	24	52,0	[37]
Sarı çam tozu	200	24	56,8	[37]
Mısır sapı	220	4	51,2	[38]
Kahve çekirdeği	250	0,67	34,23	[39]
Tütün artığı	260	4	53,0	[40]
Portakal kabuğu	240	2	~40,0	[41]

Çizelge 2.3.de görüldüğü gibi aynı hidrotermal karbonizasyon koşullarında biyokütle türünün değişmesi ile elde edilen hidroçar verimi de değişmektedir. Bunun nedeni her biyokütle çeşidinin ısı kararlılıklarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır [28]. Biyokütle türlerinin ısı kararlılıklarındaki bu farklılıklar hem biyokütlenin hidroçara dönüşüm yüzdesini hem de katı verim yüzdesini etkilemektedir. Lignin, selüloz, D-ksiloz ve odun talaşının hidrotermal karbonizasyon işlemi 225 ve 265 °C’de 20 saatlik bekleme süresinde gerçekleştirilmiştir [36]. Hidroçar verimleri %45 ile %60 arasında değişmiş ve aynı şartlarda hidroçar verimleri Lignin>Odun Talaşı>Selüloz>D-Ksiloz olarak bulunmuştur.

Sıcaklık tüm hidrotermal proseslerde olduğu gibi hidrotermal karbonizasyon işleminde de reaksiyon hızını etkileyen en önemli parametredir [42]. Hidroliz reaksiyonları genelde 180 °C’ de başlarken, dehidrasyon, dekarboksilasyon ve kondenzasyon reaksiyonları daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir [33,42]. Lignoselülozik biyokütleyi oluşturan her bir bileşenin hidrotermal ortamda ısı kararlılıkları farklılık göstermekte ve bozulmaları sıcaklıktan önemli derecede etkilenmektedir. Selülozun hidrotermal ortamda bozulması 200 °C başlar, 240 ve 270°C sıcaklıklar arasında en hızlıdır [33,43]. Lignin ve hemiselülozun büyük bir bölümü hidrotermal ortamda 180–240 °C bozulmaktadır [44]. Ligninden kaynaklanan çözünür bileşenlerin yeniden birleşmesi nedeniyle bu sıcaklık aralığında tam bir bozulma gerçekleşmez.

Basınç hidrotermal karbonizasyonda önemli bir etkiye sahip değildir. Diğer bir deyişle basıncın hidrotermal karbonizasyona etkisi düşüktür. Hidrotermal karbonizasyon otojenik basınçlarda gerçekleşir bu nedenle basınçtaki artış sıcaklığa bağlı olarak ortaya çıkar ve basınçtaki artışlar sıvı ürün oluşumunu pozitif yönde etkiler [33].

Hidrotermal karbonizasyon yavaş gerçekleşen bir reaksiyon türüdür [33]. Hidrotermal karbonizasyon derecesi bekleme süresi arttıkça artmaktadır. BU nedenle uzun kalma süreleri (4, 6, 8, 12, 24, 48 saat gibi) tercih edilmektedir [40,45–47]. Ancak daha kısa bekleme sürelerinde gerçekleştirilen hidrotermal karbonizasyon çalışmaları da literatürde yer almaktadır [48–50].

Hidrotermal karbonizasyonda hammadde su oranı elde edilen hidroçar verimini etkilemektedir [33]. Hammadde su oranı arttıkça elde edilen hidroçar verimi artarken, hammadde su oranı sıfıra yaklaştıkça hidroçar verimi azalmaktadır [33,51,52].

### **2.2.3.2. Hidrotermal Sıvılaştırma**

Hidrotermal sıvılaştırma işlemi biyokütlenin kritik altı suda (<374 °C ve <22 MPa) parçalanarak organik sıvı olan biyoyağa dönüştürüldüğü bir işlemdir [3]. Hidrotermal sıvılaştırmada ana hedef ürün olan biyoyağ birçok hidrokarbon ve aromatik bileşiklerin yanı sıra ısı değerini ve fosil yakıtlarla karışılabilirliğini azaltan çok sayıda oksijenli bileşikler içeren için viskoz, koyu kahve renkli bir sıvıdır [53]. Hidrotermal sıvılaştırma işleminde diğer termokimyasal proseslerde olduğu gibi elde edilen biyoyağ verimi hammadde ve deneysel koşullardan etkilenmektedir. Hidrotermal sıvılaştırmada biyoyağ verimini arttırmak için yaygın olarak bazlar ve bazik tuzlar kullanılmışlardır. Hidrotermal sıvılaştırmada biyoyağ verimini arttırmak için çok çeşitli katalizörler kullanılmış en etkili katalizörlerin bazlar ve bazik tuzlar olduğu rapor edilmiştir [15].

### **2.2.3.2. Hidrotermal Gazlaştırma**

Hidrotermal gazlaştırma biyokütle ve atıkların değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılan ekonomik ve verimli bir termokimyasal dönüşüm yöntemidir. Hidrotermal gazlaştırma biyokütlenin (genelde nem içeriği yüksek veya ıslak biyokütle) ve organik atıkların genelde süperkritik koşullarda CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> içeren sentez gazına dönüştürülür [3,54]. Biyokütlenin hidrotermal gazlaştırılmasında düşük sıcaklıklarda (300-400 °C) ana ürün CH<sub>4</sub> iken yüksek sıcaklıklarda (700-800 °C) başlıca gaz ürün H<sub>2</sub>'dir [25]. Hidrotermal gazlaştırmada yüksek sıcaklıklarda yaygın olarak K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve KOH gibi bazlar kullanılırken düşük sıcaklıklarda olarak Ni, Ru, ve Rh metalleri kullanılmaktadır [25].

## 2.4. LİTERATÜR TARAMA

Literatürde hidrotermal karbonizasyon ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Yapılan çalışmaların büyük bir çoğunluğu çeşitli hammaddeler kullanılarak hidrotermal karbonizasyon işleminin gerçekleştirilmesi ve deneysel parameterlerin hidroçar verimlerine ve fizikokimyasal özelliklerine etkisinin incelenmesini içermektedir.

Mikrokristal selüloz ve  $\alpha$ -selüloz kullanılarak hidrotermal karbonizasyon işlemi 180–240 °C sıcaklıklarda 0-480 dak. reaksiyon sürelerin 0.85 g selüloz ve 8.5 mL deionize su kullanılarak gerçekleştirilmiştir [55]. 180, 220 ve 240 °C test edilen reaksiyon sürelerinde mikrokristal ve  $\alpha$ -selülozdan elde edilen hidroçarlardaki karbon miktarları birbirine yakınken, 200 °C’ de 420 ve 480 dakikalık reaksiyon süresinde mikrokristal selülozdan elde edilen karbon içeriği  $\alpha$ -selüloz’dan elde edilen hidroçarların karbon içeriklerinden daha yüksek bulunmuştur.

Selülozun sitrik asit varlığında hidrotermal karbonizasyonu 200-240 °C sıcaklıkta 12 saatlik reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir [56]. Deneysel 1g selüloz 1 g sitrik asit ve biyokütle:su oranı 1:40 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. 190 °C karbon yüzdesi hammaddeye yakın bulunmuş bu sıcaklıktan sonra hidroçarlardaki karbon yüzdesi önemli ölçüde artmıştır. En yüksek hidroçar verimi ağ.% 55.9 olarak test edilen en yüksek sıcaklık olan 240 °C’de elde edilmiştir.

Glikoz, selüloz, çitin, çitozan ve odun (kayın) talaşı 200 °C’de 6,12, 18,24, 30, 36, 48 saatlik reaksiyon sürelerinde 1.5 g hammadde 20 mL deionize su kullanılarak hidrotermal karbonizasyon işlemi uygulanmıştır [37]. En yüksek karbonizasyon derecesi en uzun reaksiyon süresi olan 48 saatte elde edilmiştir. Test edilen tüm koşullarda çitinden elde edilen hidroçarların yapısının çitin ile kıyaslandığında çok fazla değişmediği ve karbonizasyon gerçekleşmediği rapor edilmiştir

Loblolly çam ağacının hidrotermal karbonizasyon işleminde 200, 230, 260 °C sıcaklıklarda 5 veya 30 dakikalık reaksiyon sürelerinde 1:5 Loblolly çam ağacı: su oranı kullanılarak gerçekleştirilmiştir [57]. 5 dakikalık reaksiyon süresinde sıcaklıktaki artış

ile hidroçar veriminin azaldığı rapor edilmiştir. 5 dakikalık reaksiyon süresinin 60 dakikaya çıkarılması ile hidroçar verimlerinde değişiklik gözlenmemiştir. En yüksek ısı değer 24.5 MJ/kg olarak 260 °C’de elde edilmiştir.

Kahve kabuğunun hidrotermal karbonizasyonu 180, 200, 230, 260 °C’de 5 dakikalık bekleme süresinde 1:10 biyokütle: su oranında gerçekleşmiştir [58]. Sıcaklığın artırılması ile hidroçar verimi ve enerji verimi azalırken enerji densifikasyon oranının arttığı rapor edilmiştir.

4 farklı lignoselülozik biyokütlenin (dev bambu ağacı, kahve ağacı, okaliptüs ağacı ve kahve parşömenini 180, 200, 220 ve 240 °C sıcaklıklarda 3 saatlik reaksiyon süresinde 1:8 biyokütle: su oranında hidrotermal karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir [59]. Kahve parşömeninden elde edilen hidroçar verimleri % ağırlık 34.4–46.0. arasında değişirken, diğer biyokütlelerden elde edilen hidroçar verimleri % ağırlık 46.5–56.9 arasında değişmiştir. 220 °C ve üstünde elde edilen hidroçar verimlerinin ısı değerleri 24.6–29.2 MJ/kg bulunmuş ve bu hidroçarların katı yakıt olarak kullanım potansiyelinin yüksek olduğu vurgulanmıştır.

Ananas kabukları, karpuz kabukları ve bunların farklı oranlarda (1:1, 3:7, 7:3) karışımı farklı sıcaklıklarda (180, 220 ve 250 °C) farklı reaksiyon sürelerinde (90 ve 120 dak.) hidrotermal karbonizasyon işlemine tabii tutulmuşlardır [60]. Deneyler 100 L bir reaktörde 85 g kurutulmuş biyokütle ve 4 L su kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aynı koşullarda ananas kabukları kullanılarak elde edilen hidroçarların verimi ve enerji içeriği karpuz kabukları kullanılarak elde edilen hidroçarların verimi ve enerji içeriklerinden daha yüksek bulunmuştur. İki biyokütlenin birlikte hidrotermal karbonizasyonunda optimum koşullar 180 °C, 120 dakika ve 7:3 (ananas kabuğu: karpuz kabuğu) olarak tespit edilmiştir. Bu koşullarda elde edilen enerji içeriği en yüksek 22, 34 MJ/kg olarak gerçekleşmiştir.

Şeker pancarı küspesinin hidrotermal karbonizasyon işlemi 180, 200, 220 °C sıcaklıklarda 1,2,3,4 saatlik reaksiyon süresinde 1:20 biyokütle su oranında gerçekleştirilmiştir [61]. Sıcaklığın artışı ile hidroçarlardaki karbon yüzdesi artarken

oksijen yüzdesinin azaldığı rapor edilmiştir. En yüksek ısıl değer 25, 36 MJ/kg olarak 220 °C 4 saatlik reaksiyon süresinde elde edilmiştir.

Hidrotermal karbonizasyon işleminde asidik katalizörler yaygın olarak kullanılmıştır. Soya fasülyesi kabuğunun hidrotermal karbonizasyon işlemi 250 °C’de 0,5, 3, 6 saatlik reaksiyon süresinde 1:9 biyokütle:su oranında yapılmıştır[62]. Katalizörlü deneylerde sitrik asit çözeltisi kullanılarak başlangıç pH değeri 2,15 olacak şekilde ayarlanmıştır. Sitrik asit kullanımı hem hidroçar verimini hem de karbon miktarını arttırarak hidroçarların ısıl değerlerinde artışa yol açmıştır.

Palmiye ağacı artıkları (yapraklar, ot , kabuklar) hidrotermal karbonizasyon ile 140-300 °C sıcaklıklarda, 30-240 dak. reaksiyon sürelerinde 1:10 biyokütle su oranının hidroçarlar elde edilmiştir [63]. Katalizör olarak sitrik asit ve askorbik asit kullanılmıştır. Sitrik asit kullanıldığına çözeltinin başlangıç pH’sı 3.2 askorbik asit kullanımında pH değeri 2.2 olarak ayarlanmıştır. Sıcaklık ve bekleme süresindeki artış hidroçar verimlerinde azalmaya neden olmuştur. Aynı koşullarda hidroçar verimleri katalizör kullanımı ile artarken, en yüksek hidroçar verimi sitrik asit ile ~ ağırlık % 90 olarak elde edilmiştir. Biyokütle türüne göre hidroçar verimi ise palmyiye kabukları >palmyiye otları>palmyiye yaprakları şeklinde gerçekleşmiştir.

Gökmar ağacının hidrotermal karbonizasyonu 225, 250 ,275 °C sıcaklıklarda 6, 12, 24 saatlik kalma sürelerinde termal ve AlCl<sub>3</sub>-HCl karışımı kullanılarak 1:20 biyokütle:su oranı kullanılarak gerçekleştirilmiştir [64]. Sıcaklık artışı ile hidroçar verimleri azalmış ancak aynı sıcaklıkta bekleme süresindeki artış hidroçar verimlerinde önemli bir değişime yol açmamıştır. Katalizör kullanımı hidroliz reaksiyonları desteklediği hidroçar oluşumunun çözünür reaksiyon mekanizmasıyla gerçekleştiği rapor edilmiştir.

Üzüm çekirdekleri ile yapılan çalışmada farklı sıcaklıklarda (200, 225, 250 °C), farklı reaksiyon sürelerinde (6, 12, 24 sa), ve farklı biyokütle oranlarında (0.025, 0,05, 0,1) üzüm çekirdekleri hidroçarlara dönüştürülmüştür [65]. Katalizör olarak CsCl, ZnCl<sub>2</sub>, and SnCl<sub>2</sub> kullanılmış ve etkileri 200, 225, 250 °C’de 12 saatlik reaksiyon süresinde incelenmiştir. Termal, CsCl, ZnCl<sub>2</sub> katalizörleri kullanılarak üzüm çekirdeklerinden

elde edilen hidroçarlarda karbon mikroküreler gözlenirken, SnCl<sub>2</sub> kullanılarak elde edilen hidroçarlarda birbirine yapışık karbon nanoküreler oluşumu gözlemlendi.

Selüloz, lignin, yumurta beyaz tozu ve çam ağacı tozu kullanılarak hidrotermal karbonizasyon yöntemi ile 200, 260, 300 °C sıcaklıklarda 1 veya 10 saatlik reaksiyon sürelerinde 5 g Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> varlığında 5 :70 biyokütle su oranında hidroçarların sentezi gerçekleştirilmiştir [66]. Bu çalışmada ek olarak sisteme 7.5, 10, 14 MPa azot gazı kullanılarak basınç uygulanmıştır. Oksitleyici kullanımının hidroçarların kömürleşmesini kolaylaştırdığı ve elde edilen çoğu hidroçarların kömür sınıfında yer aldığı rapor edilmiştir.

Çam talaşının hidrotermal karbonizasyonunda LiBr ve 1mL ağırlık % 5HCl karışımı kullanılarak 150-210 °C sıcaklıklarda 3-11 saat reaksiyon süresinde farklı miktarda biyokütle (1 veya 4 g) kullanılarak gerçekleştirilmiştir[67]. Optimum hidrotermal karbonizasyon koşulları 170 °C, 5 saat ve %65 LiBr derişimi olarak bulunmuştur. Bu koşullarda elde edilen hidroçar verimi ağırlık % 22.4 iken olarak hidroçarların ortalama tane büyüklüğü 603 nm olarak rapor edilmiştir.

Mekanik aktivasyon işleminin hidroçarların karakteristiklerine etkisinin incelendiği çitin hidrotermal karbonizasyonu 170-230 °C sıcaklıklarda 8 saatlik reaksiyon süresinde 20:1 çitin: su oranında FeCl<sub>3</sub> varlığında gerçekleştirilmiştir [68]. Mekanik aktivasyon işleminin karbon verimini arttırırken oksijen içeriğini azalttığı ve karbon kürelerin oluşumuna yol açtığı rapor edilmiştir.

## BÖLÜM 3

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. HAMMADDE

Bu çalışmada hammadde olarak lignoselülozik bir biyokütle olan Antep fıstığı kabukları kullanılmıştır. Antep fıstığı kabukları İzmirde bulunan bir kuruyemişçiden temin edilmiştir. Okzalik asit dihidrat ( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Kullanılan diğer tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

#### 3.2. HİDROÇARLARIN SENTEZİ

Hidroçarların sentezi 50 ml hacimli teflon iç hazneye sahip paslanmaz çelik (316) reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Hammadde olarak öğütülmüş 3-7  $\mu m$  Antep fıstığı kabukları kullanılmıştır. Deneyleerde 1 g Antep fıstığı kabuğu ve 20 mL deiyonize su kullanılmıştır. Katalizör kullanılarak gerçekleştirilen deneyleerde 1 g Antep fıstığı kabuğu ve 20 mL deiyonize su ve 10 mmol  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  kullanılmıştır. Hidrotermal karbonizasyon deneyleeri 200, 225, 250 °C sıcaklıklarda ve 6, 12, 24 saat gibi farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. Reaktöre hammadde, su ve okzalik asit (katalizörlü deneyleer için) konulduktan sonra reaktörün kapağı kapatılarak önceden ısıtılmış belirlene sıcaklıklardaki (200, 225, 250 °C) etüve konulmuştur. Reaksiyon süresi (6, 12, 24 saat) tamamlanan reaktörler etüvden alınarak oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Katı ve sıvı ürünler bir behere alınarak süzme işlemini vakum filtrasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Süzme işlemini sırasında katı ürünler 60 mL deiyonize su kullanılarak yıkanmıştır. Katı ve sıvı ürünler birbirinden ayrıldıktan sonra katı ürünler etüvde 105 °C'de 24 saat kurutulmuştur.

Hidroçar verimleri aşağıdaki formülle hesaplandı.

$$\text{Hidroçar verimi (\%ağ.)} = \frac{\text{Karbonizasyon işlemi sonrası alınan katı kütle (g)}}{\text{Lignoselülozik biyokütlenin başlangıç kütle (g)}} \times 100 \quad (3.1)$$



### 3.3. KISMİ (PROXIMATE) ANALİZLER

#### 3.3.1. Nem Tayini

Hammaddenin nem tayini için önce sabit tartıma getirilmiş bir saat camına 1 gram numune alınarak etüvde  $103 \pm 2$  °C'deki etüve 2 saat süreyle bırakılmıştır. Etüvden alınan numune desikatörde oda sıcaklığına getirilerek tartılmıştır. Bu işleme tartımlar arasındaki fark en fazla 0,1 mg olana kadar işleme devam edilmiştir.

Hammadde içindeki nemin ağırlıkça yüzdesi aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$Nem (\%ağ.) = \frac{N_1 - N_2}{N_1} \times 100 \quad (3.2)$$

$N_1$ : Başlangıçta alınan hammaddenin kütlesi (g)

$N_2$ : Etüvde kurutulduktan sonraki hammadde kütlesi (g)

Hidrotermal karbonizasyon deneyleri 3 tekrar yapılarak hidroçar verimleri için standart sapma  $\pm 1\%$  olarak tespit edilmiştir.

### 3.4. NİHAİ (ULTIMATE) ANALİZLER

#### 3.4.1. Elementel Analizler

Hammadde ve hidroçarların elementel analizleri LECO CHNS-932 elementel analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Elementel analiz sonuçları kuru bazda verilmiştir.

Hammadde ve hidroçarların üst ısıl değerleri Dulong formülüne göre hesaplanmıştır.

Dulong Formülü:

$$\text{ÜID} = 0,338C + 1,428(H - O/8) + 0,095S \quad (3.3)$$

ÜID: Üst ısıl değer (MJ/kg)

C: Karbonun ağırlıkça yüzdesi (%ağ.)

H: Hidrojenin ağırlıkça yüzdesi (%ağ.)

O: Oksijenin ağırlıkça yüzdesi (%ağ.)

S: Kükürtün ağırlıkça yüzdesi (%ağ.)

### **3.5. DİĞER ANALİZLER**

#### **3.5.1. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi**

Hammadde ve hidroçarların yüzey morfolojisi Carl Zeiss Ultra Plus Gemini taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.

#### **3.5.2. X Işınları Kırınım Desenleri Analizi**

Hammadde ve hidroçarların XRD desenleri Rigaku Ultima IV X-ışını difraktometresiyle elde edilmiştir. Analizler için CuK $\alpha$  ışınımı ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) kullanılmış, çekimler X-ışını tüpüne 40 kV voltaj ve 40 mA akım değerleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Yarık genişliği 0,3 mm ve tarama hızı 1°/dakika olarak belirlenmiştir.

#### **3.5.3. Fourier Dönüümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopik Analizi**

Hammadde ve hidroçarlardaki fonksiyonel grupların analizi Thermo Scientific Nicolet iS5 FTIR spektrometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizler 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında 4  $\text{cm}^{-1}$  spektral çözünürlükte 24 defa taranmıştır.

#### **3.5.4. pH Ölçümleri**

Başlangıç bulamacı [(hammadde+deiyonize su+okzalik asit (katalizörlü deneyler için)] ve proses sularının pH seviyeleri Mettler Toledo marka pH Metre kullanılarak ölçülmüştür.

## BÖLÜM 4

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

#### 4.1. ANTEP FISTIĞI KABUKLARININ HİDROTERMAL KARBONİZASYONUNDA HİDROÇAR VERİMLERİNE SICAKLIK, SÜRE VE OKZALİK ASİT KULLANIMININ ETKİSİ

Hidrotermal karbonizasyon işlemi 0,05 g/mL konsantrasyonunda 1g Antep fıstığı kabuğu, 20 mL deiyonize su kullanılarak 200, 225 ve 250 °C sıcaklıklarda 6, 12, ve 24 saat reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiş ve bu deneylerden elde edilen hidroçar verimleri Çizelge 4. 1' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Antep fıstığı kabuklarının hidrotermal karbonizasyonundan elde edilen hidroçarların verimleri.

Numune	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Verim (%)
HC1	200	6	56,64
HC2	200	12	54,46
HC3	200	24	54,06
HC4	225	6	53,45
HC5	225	12	52,45
HC6	225	24	52,06
HC7	250	6	52,01
HC8	250	12	50,65
HC9	250	24	49,55

200 ve 225 °C sıcaklıklarda reaksiyon süresinin 6 saat'ten 12 saat'e çıkarılması ile hidroçar verimlerinde çok az düşme meydana gelmiş, ancak sürenin 12 saat'ten

24 saat'e çıkarılması ile hidroçar verimlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. 250 °C sıcaklıkta ise sürenin artırılması ile hidroçar verimlerinde kademeli olarak azalma meydana gelmiştir. Aynı reaksiyon sürelerinde sıcaklıktaki artış hidroçar verimlerinde azalma ile sonuçlanmıştır. En düşük hidroçar verimi 250 °C'de 24 saatlik reaksiyon süresinde ağ.% 49,55 olarak bulunmuştur. Literatürde lignoselülozik biyokütlenin hidrotermal karbonizasyonu ile ilgili yapılan çalışmalarda yüksek sıcaklıklarda hidroçar verimlerinin azaldığı rapor edilmiştir [50,64,69]. Yüksek sıcaklıklarda hemiselüloz ve selüloz hidrolizindeki artış olarak öngörülmektedir [70].

Antep fıstığı kabuklarının hidrotermal karbonizasyonuna okzalik asit kullanımının hidroçar verimlerine etkisi 10 mmol okzalik asit kullanılarak 200, 225 ve 250 °C sıcaklıklarda 12 saatlik reaksiyon süresinde incelenmiştir. Çizelge 4.2 'de hidrotermal karbonizasyon elde edilen hidroçarların verimleri görülmektedir. Katalizör kullanmadan elde edilen hidroçar verimleri yukarıda açıklandığı gibi aynı reaksiyon süresinde azalmıştır. Okzalik asitin katalizör olarak kullanımında da benzer sonuç elde edilmiştir. Sıcaklıktaki artış ile hidroçar verimlerinde azalma meydana geldiği görülmektedir. Okzalik asit'in katalizör olarak kullanımının hidroçar verimini pozitif yönde etkilediği görülmüştür. Aynı koşullarda test edilen hidrotermal karbonizasyon sıcaklıklarında katalizör kullanılarak gerçekleştirilen tepkimelerden elde edilen hidroçar verimlerinin katalizör kullanılmadan tepkimelerden elde edilen hidroçar verimlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.2. Antep fıstığı kabuklarının katalizörlü ve katalizörsüz hidrotermal karbonizasyonundan elde edilen verimleri.

Numune	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Katalizör	Verim (%)
HC2	200	12	-	54,46
HC5	225	12	-	52,45
HC8	250	12	-	50,65
HC10	200	12	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	64,02
HC11	225	12	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	63,42
HC12	250	12	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	60,06

Bunun nedeni başlangıç pH'larındaki değişim kaynaklandığı düşünülmektedir. Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen deneyler başlangıç pH değeri 5,28 iken okzalik asit kullanımı ile bu değer 1,55'e düşmüştür. Çizelge 4.3.'de HTC öncesi ve sonrası ortam pH değerleri görülmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda asidik pH değerlerinin genelde hidroçar verimlerini düşürdüğü rapor edilmiştir [71,72]. Ancak kullanılan katalizör miktarının elde edilen hidroçar verimine etkisinin önemlidir. Düşük konsantrasyonlarda asit kullanımı hidroçar verimlerine pozitif etkisinin olduğu rapor edilmiştir [73]. Ayrıca okzalik asidin bir kısmının hidroçar matrisinde birikmesi sonucunda hidroçar verimlerinde artış gerçekleştiği düşünülmektedir.

Çizelge 4.3. Hidrotermal karbonizasyon öncesi ve sonrası ortam pH değerleri.

Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Katalizör	pH	
			HTC öncesi	HTC sonrası
200	6	-	5,28	3,60
200	12	-	5,28	3,51
200	24	-	5,28	3,50
225	6	-	5,28	3,43
225	12	-	5,28	3,42
225	24	-	5,28	3,49
250	6	-	5,28	3,49
250	12	-	5,28	3,43
250	24	-	5,28	3,40
200	12	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,55	2,88
225	12	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,55	3,03
250	12	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,55	3,26

#### 4.2. HİDROÇARLARIN KARAKTERİZASYONU

Çizelge 4.4.' de Antep fıstığı kabuklarının hidrotermal karbonizasyonun elde edilen hidroçarların elementel analiz sonuçları görülmektedir. HTC işleminden elde edilen hidroçarların karbon yüzdeleri hammaddeden dah yüksek bulunmuştur. Test edilen sıcaklıklarda karbon yüzdeleri en uzun bekleme süresinde en yüksek bulunmuştur.

Literatürde farklı lignoselülozik biyokütellerin hidrotermal karbonizasyonu ile yapılan çalışmalarda uzun bekleme sürelerinin karbon yüzdeleri arttırdığını rapor etmişlerdir [65,74]. Hammaddenin O/C atomik oranı 0,75 iken hidrotermal karbonizasyon sonunda elde edilen hidroçarlarda O/C atomik oranlarında düşme meydana gelmiştir. O/C atomik oranındaki düşüş deoksijenasyon derecesini göstermektedir. Test edilen sıcaklıklarda düşük O/C atomik oranları en uzun bekleme süresi olan 24 saatlik deneylerde elde edilmiştir. En düşük O/C atomik oranı 250 °C 24 saatlik bekleme süresinde 0,29 olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.4. Antep fıstığı kabuklarının hidrotermal karbonizasyonundan elde edilen hidroçarların elementel analiz sonuçları.

Numune	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	ağ. %					H/C <sup>b</sup>	O/C <sup>b</sup>
			C	H	N	S	O <sup>a</sup>		
AFK			46,80	5,975	0,256	0,036	46,93	1,53	0,75
HC1	200	6	49,97	6,461	0,25	0,079	43,24	1,55	0,65
HC2	200	12	48,24	5,623	0,089	0,141	45,91	1,40	0,71
HC3	200	24	54,31	7,117	0,136	0,145	38,29	1,57	0,53
HC4	225	6	56,03	5,397	0,241	0,03	38,30	1,16	0,51
HC5	225	12	54,77	5,102	0,219	0,045	39,86	1,12	0,55
HC6	225	24	66,47	5,638	0,169	0,13	27,59	1,02	0,31
HC7	250	6	50,26	5,381	0,091	0,128	44,14	1,29	0,66
HC8	250	12	57,77	5,138	0,245	0,04	36,81	1,07	0,48
HC9	250	24	68,00	5,097	0,256	0,12	26,53	0,90	0,29

<sup>a</sup> farktan

<sup>b</sup>atomik oran

Katalizörlü ve katalizörsüz Antep fıstığı kabuklarının hidrotermal karbonizasyonunda elde edilen hidroçarların elementel analiz sonuçları Çizelge 4.5’de görülmektedir. Katalizör kullanımı ile hidroçarların hem karbon yüzdeleri artmış hem de oksijen içerikleri azalmıştır. En yüksek karbon verimi okzalik asit varlığında 250 °C 24 saatlik bekleme süresinde gerçekleşmiştir. Ayrıca katalizör kullanımı hidroçarlardan oksijen uzaklaştırmada etkili olduğu görülmektedir. Hammaddenin H/C oranı 1,53 iken

hidroçarların H/C oranı daha düşük bulunmuştur. Katalizör kullanımı ile hidroçarların H/C oranlarının önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. O/C atomik oranındaki azalma dekarboksilasyonu gösterirken, H/C oranındaki azalma dehidrasyon reaksiyonlarını göstermektedir [75]. Hidroçarlardaki O/C ve H/C atomik oranlarının katalizör kullanımı ile azalması okzalik asit katalizörünün dehidrasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonlarını kolaylaştırdığını ortaya koymaktadır. Ayrıca H/C atomik oranlarındaki azalma hidroçarlardaki aromatik içeriğin arttırdığını ortaya koymaktadır [65].

Çizelge 4.5. Katalizörlü ve katalizörsüz Antep fıstığı kabuklarının hidrotermal karbonizasyonunda elde edilen hidroçarların elementel analiz sonuçları.

Numune	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Katalizör	ağ. %					H/C <sup>b</sup>	O/C <sup>b</sup>
				C	H	N	S	O <sup>a</sup>		
AFK	-	-	-	46,80	5,98	0,26	0,04	46,93	1,53	0,75
HC2	200	12	-	48,24	5,62	0,09	0,14	45,91	1,40	0,71
HC5	225	12	-	54,77	5,10	0,22	0,05	39,86	1,12	0,55
HC8	250	12	-	57,77	5,14	0,25	0,04	56,03	5,40	0,24
HC10	200	12	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	53,14	5,11	0,08	0,19	41,47	1,16	0,59
HC11	225	12	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	66,33	5,94	0,15	0,16	27,41	1,07	0,31
HC12	250	12	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	74,02	5,32	0,13	0,15	20,37	0,86	0,21

<sup>a</sup> farktan

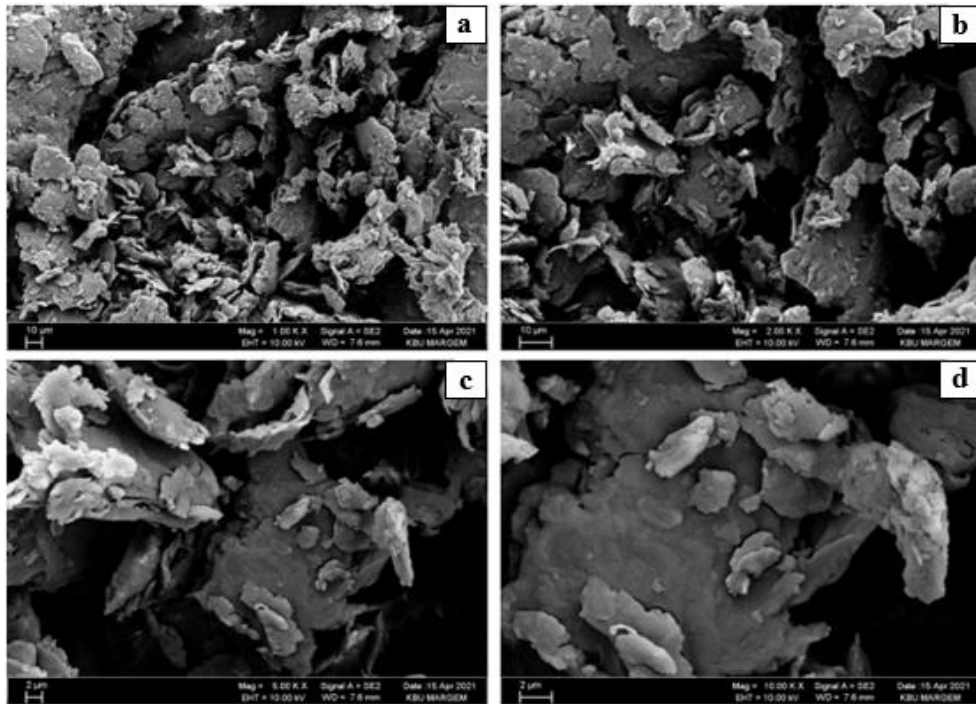
<sup>b</sup>atomik oran

Çizelge 4.6' de katalizörlü ve katalizörsüz Antep fıstığı kabuklarının hidrotermal karbonizasyonundan elde edilen hidroçarların üst ısıl değerleri görülmektedir. AFK ile kıyaslandığında hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen hidroçarların üst ısıl değerleri daha yüksek bulunmuştur. En yüksek üst ısıl değer katalizör kullanılarak 250 C° ve 24 saatlik bekleme süresinde elde edilmiştir.

Çizelge 4.6. Katalizörlü ve katalizörsüz Antep fıstığı kabuklarının hidrotermal karbonbiizasyonundan elde edilen hidroçarların üst ısıl değerleri.

Numune	Sıcaklık (°C)	Katalizör	Süre (saat)	ÜİD (MJ kg <sup>-1</sup> )
AFK	-	-	-	15,98
HC1	200	-	6	18,41
HC2	200	-	12	16,15
HC3	200	-	24	21,70
HC4	225	-	6	19,81
HC5	225	-	12	18,69
HC6	225	-	24	25,60
HC7	250	-	6	16,42
HC8	250	-	12	20,30
HC9	250	-	24	25,54
HC10	225	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12	17,87
HC11	225	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12	26,02
HC12	225	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12	29,00

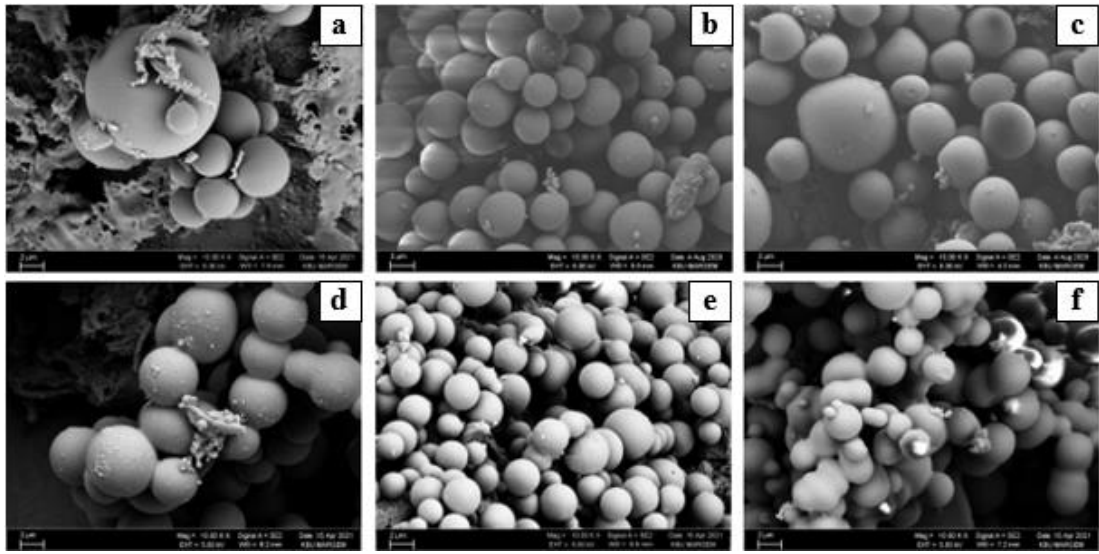
Şekil 4.1. de atık lignoselülozik bir biyokütle olan Antep fıstığı kabuğunun SEM görüntüleri görülmektedir. Hammaddenin yüzeyi bozulmamış heterojen tipik bir lignoselülozik biyokütle yüzey morfolojisine sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1. Antep fıstığı kabuğunu farklı büyütme oranlarında SEM görüntüleri (a) 1,00 K X (b) 2,00 K X (c) 5,00 K X (d) 10,00 K X.

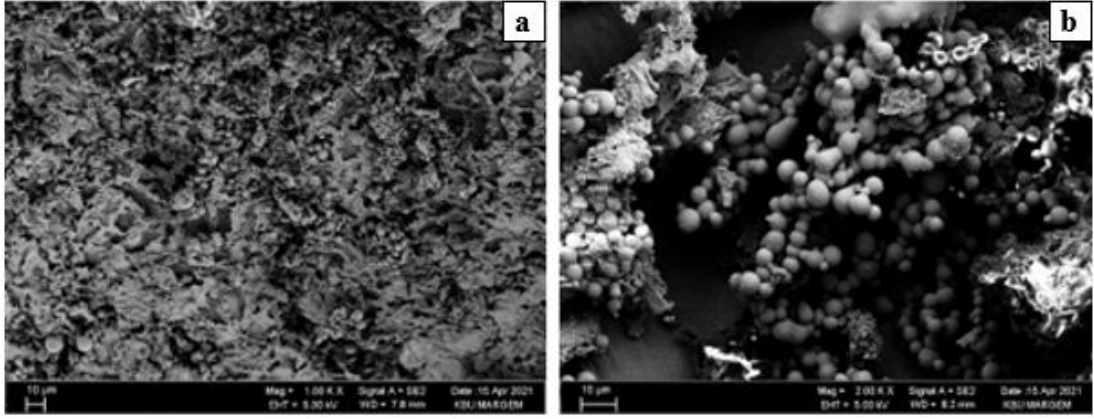


Şekil 4.2.'de ise hidroçarların farklı sıcaklıklarda katalizörsüz ve katalizör kullanılarak elde edilen yüzey morfolojileri görülmektedir. Şekil 4.3'de karbon kürelerin oluşumu en düşük sıcaklık olan 200 °C 12 saat'lik bekleme süresinde katalizör kullanmadan ve katalizör kullanılarak elde edilen hidroçarlarda görülmektedir. 200 °C' de elde edilen katalizörsüz hidrotermal karbonizasyon ile elde edilen hidroçarlarda bozulmamış lignoselülozik yüzey yapıları görülürken, katalizör kullanımı ile test edilen en düşük sıcaklık olan 200 °C' de bile bozularak daha fazla sayıda karbon kürenin oluşumu net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.2. Hidroçarların SEM görüntüleri termal (a) 200°C, (b) 225°C, (c) 250°C), ve katalizörlü (d) 200°C, (e) 225°C, (f) 250°C) (12 saat reaksiyon süresi, 10,000 KX büyütmede).

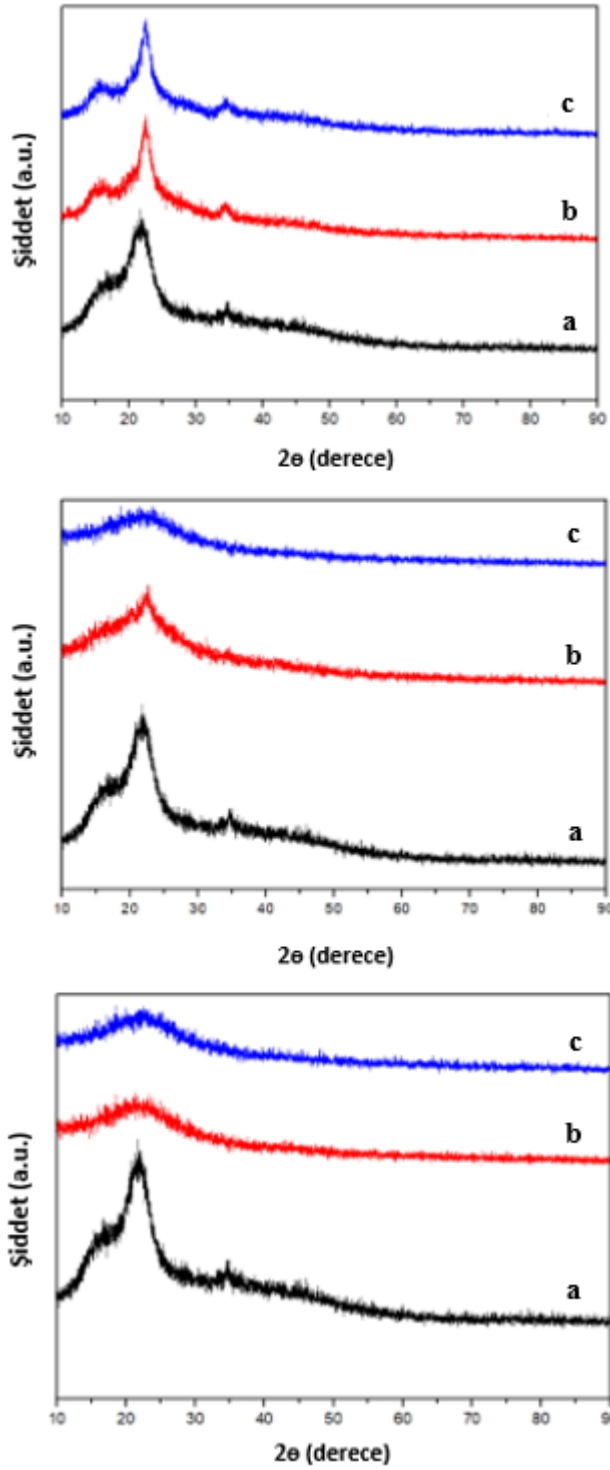
200 °C' de katalizörsüz tepkimelerden elde edilen karbon kürelerin çapları 2 ile 12 µm arasında değişirken, katalizörlü deneylerde elde edilen hidroçarlardaki karbon kürelerin çapları 1,3 ile 6,5 µm arasında değişiklik göstermiştir.



Şekil 4.3. 1000 KX ve 2000 KX büyütmede katalizörsüz (a) ve katalizörlü (b) hidrotermal karbonizasyon işleminden elde edilen hidroçarların 200 °C’deki görüntüleri.

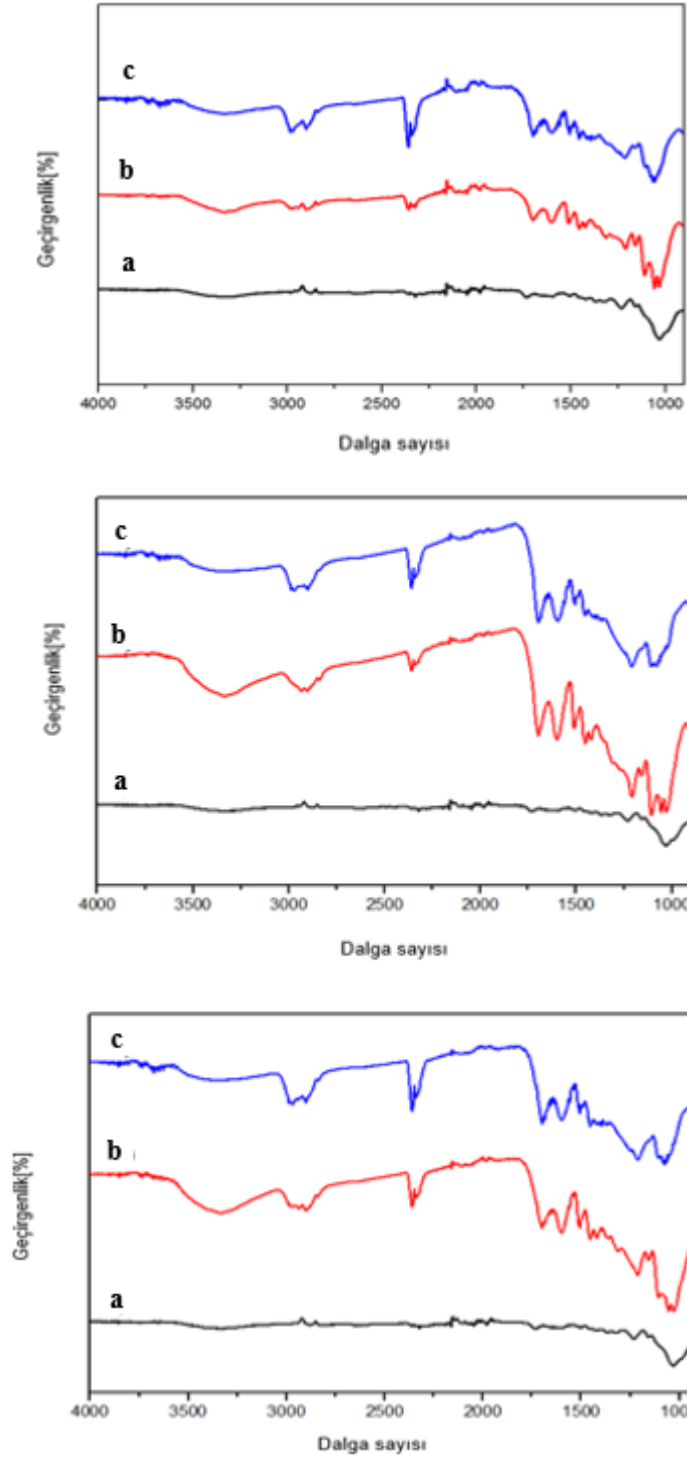
Sıcaklığın 200 °C’den 225 °C’ ye çıkarılması ile küre çaplarında küçülme meydana gelmiş ve hem katalizör kullanılarak hem de katalizör kullanılmadan elde edilen küre çapları 1,2 ile 4,5 µm arasında değişiklik göstermiştir. 250 °C’ de katalizörsüz olarak elde edilen hidroçarlardaki karbon kürelerin çapları 3,2 ile 8,5 µm arasında bulunmuştur. 250 °C katalizör kullanımı ile elde edilen hidroçarlardaki karbon kürelerin çapları 750 nm ile 4.7 µm bulunmuştur.

Antep fıstığı kabuğunda doğal selülozdan gözlenen pikler 15°, 22° ve 34° (2θ) (JCPDS kart numarası: 00-003-0226) görülmektedir [76]. 200 °C’de katalizör varlığında ve katalizör kullanılmadan elde edilen hidroçarlarda selüloza ait karakteristik piklerin korunduğu görülmektedir. Bu piklerden 22° (2θ)’daki belirgin pik hidrotermal karbonizasyon işleminden sonra test edilen bütün sıcaklıklarda (200, 225 ve 250 °C) katalizörsüz ve katalizör varlığında elde edilen hidroçarlarda genişleme gösterdi. Daha önce selüloz ve lignosellozik biyokütleden elde edilen hidroçarlarda da 22 ° (2θ)’ de gözlenen piklerin genişlediği rapor edilmiştir [45,64,76]. 225 ve 250 °C sıcaklıklarda hammaddeye ait 15 ve 34 ° piklerin hidroçarlarda kaybolduğu görülmektedir.



Şekil 4.4. XRD desenleri (a) Antep fıstığı kabuğu, (b) Antep fıstığı kabuklarının 200, 225 ve 250 °C’lerde ve 12 saatlik reaksiyon süresinde katalizörsüz hidrotermal karbonizasyonundan elde edilen hidroçarlar, (c) Antep fıstığı kabuklarının 200, 225 ve 250 °C’lerde ve 12 saatlik reaksiyon süresinde H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O katalizörü kullanılarak hidrotermal karbonizasyonundan elde edilen hidroçarlar.

Şekil 4.5. de hammaddenin ve hammaddeden farklı sıcaklıklarda elde edilen hidroçarların FTIR spektrumları görülmektedir. Hidrotermal karbonizasyon sonucu elde edilen hidroçarlarda fonksiyonel grupların korunduğu görülmektedir. Hammaddenin FTIR spektrumunda  $3310\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik -OH gerilmesini göstermektedir.  $2876\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik CH gerilmesine işaret etmektedir [45].  $1734\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik karbonil gruplarını (-C=O) işaret etmektedir.  $1592\text{ cm}^{-1}$  gözlenen pik C=C gruplarını göstermektedir [77].  $1032\text{ cm}^{-1}$  görülen pik C-H deformasyonu ve -OH bükülmesini temsil etmektedir [77]. Hidrotermal karbonizasyon işleminden sonra, katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyonlardan elde edilen hidroçarların FTIR spektrumlarında gözlenen pikler  $3335\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı arasındaki geniş bant -OH gruplarındaki gerilme vibrasyonlarına,  $1700\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik (-C=O) gruplarına,  $1000$  ile  $1456\text{ cm}^{-1}$  gözlenen pikler C-O gerilme veya O-H eğilme vibrasyonlarına işaret etmektedir [76].  $1600\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında gözlenen pik aromatik C=C gruplarını işaret etmektedir [64,78]. Hammaddeki çoğu fonksiyonel kimyasal grupların hidroçarlarda korunduğu görülmektedir.



Şekil 4.5. FTIR spektrumları (a) Antep fıstığı kabuğu, (b) Antep fıstığı kabuğunun elde edilen hidroçarlar, (c) Katalizör varlığında Antep fıstığı kabuğunun elde edilen hidroçarlar.

## BÖLÜM 5

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Atık lignoselülozik biyokütle örnek olan Antep fıstığı kabuklarının hidrotermal karbonizasyon işlemi çeşitli sıcaklıklarda (200, 225, ve 250 °C) farklı bekleme sürelerinde (6, 12, ve 24 saat) gerçekleştirilmiştir. Hidrotermal karbonizasyon parametrelerinden sıcaklık ve sürenin elde edilen hidroçar verim ve özelliklerine etkisi incelenmiştir. Hidroçar verimleri etki sıcaklık ve süredeki artışa paralel olarak azaldığı görülmüştür. En düşük hidroçar verimi en yüksek sıcaklık ve en uzun bekleme süresinde elde edilmiştir. Karbon kürelerin oluşumu SEM görüntülerinde test edilen 200, 225 ve 250 °C sıcaklıklarda gözlenen de yüzeyde bozulmamış lignoselülozik yapıların 200 °C’ de SEM mikrograflarında görülmektedir. XRD sonuçları SEM görüntüleri ile uyum içindedir. 200 °C’ de karakteristik selüloz pikleri, selülozun kristal yapısının korunduğunu tamamen bozulmadığını ortaya koymuştur. 225 ve 250 °C sıcaklıklarda ise karakteristik selüloz piklerinden ikisinin kaybolduğu diğer pikin ( $2\theta = 22^\circ$ ) genişlediği görülmektedir. Sıcaklık ve süresinin artması ile hidroçarların karbon yüzdelerinde artış meydana gelmiştir. Hidroçarlarda gözlenen karbon kürelerin çapları sıcaklığa bağlı olarak değişmiştir.

$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  ‘un katalizör olarak kullanımı hidroçar verimlerinde artışa yol açmıştır. Katalizörlü tepkimelerde de sıcaklıktaki artış hidroçarların karbon yüzdelerinde artışa neden olmuştur. Hidroçarlardaki karbon kürelerin çapları katalizör sıcaklığa bağlı olarak değişmiştir. Hidroçarların FTIR spektrumları incelendiğinde çoğu fonksiyonel grupların korunduğu gözlenmiştir.

Önerilen tez çalışması atık bir biyokütle olan Antep fıstığı kabuğundan hidroçar sentezini ortaya koymaktadır. Elde edilen hidroçarlar karbon bazlı malzemelerin üretiminde kullanılabilme potansiyelini ortaya koymaktadır. Katalizör olarak  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  kullanımı hem verim hem de karbon içeriğini pozitif etkiye sahip

olduğu ortaya konmuştur. Ancak gelecek çalışmalarda kullanılan katalizör miktarının değiştirilerek elde edilen hidroçar verim ve karakteristiklerinin incelenmesiyle optimum katalizör miktarının saptanması gereklidir.

## KAYNAKLAR

1. Alper, K., Tekin, K., Karagöz, S., and Ragauskas, A. J., "Sustainable energy and fuels from biomass: a review focusing on hydrothermal biomass processing", *Sustainable Energy & Fuels*, 4 (9): 4390–4414 (2020).
2. Malla, S., "An outlook of end-use energy demand based on a clean energy and technology transformation of the household sector in Nepal", *Energy*, 238: 121810 (2022).
3. Tekin, K., Karagöz, S., and Bektaş, S., "A review of hydrothermal biomass processing", *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 40: 673–687 (2014).
4. Panwar, N. L., Kaushik, S. C., and Kothari, S., "Role of renewable energy sources in environmental protection: A review", *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, 15 (3): 1513–1524 (2011).
5. Dufour, A., "Thermochemical Conversion of Biomass for the Production of Energy and Chemicals", *John Wiley & Sons*, (2016).
6. Isikgor, F. H. and Becer, C. R., "Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers", *Polymer Chemistry*, 6 (25): 4497–4559 (2015).
7. Soh, L. and Eckelman, M. J., "Green solvents in biomass processing", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4 (11): 5821–5837 (2016).
8. Obruca, S., Benesova, P., Marsalek, L., and Marova, I., "Use of lignocellulosic materials for PHA production", *Chemical And Biochemical Engineering Quarterly*, 29 (2): 135–144 (2015).
9. Zhang, J., Choi, Y. S., Yoo, C. G., Kim, T. H., Brown, R. C., and Shanks, B. H., "Cellulose–hemicellulose and cellulose–lignin interactions during fast pyrolysis", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3 (2): 293–301 (2015).
10. Zhang, X., Yang, W., and Blasiak, W., "Modeling study of woody biomass: interactions of cellulose, hemicellulose, and lignin", *Energy & Fuels*, 25 (10): 4786–4795 (2011).
11. Tekin, K., Hao, N., Karagoz, S., and Ragauskas, A. J., "Ethanol: A promising green solvent for the deconstruction of lignocellulose", *ChemSusChem*, 11 (20): (2018).



12. Antunes, F. A. F., Chandel, A. K., Terán-Hilares, R., Ingle, A. P., Rai, M., dos Santos Milessi, T. S., da Silva, S. S., and Dos Santos, J. C., "Overcoming challenges in lignocellulosic biomass pretreatment for second-generation (2G) sugar production: emerging role of nano, biotechnological and promising approaches", *3 Biotech*, 9 (6): 1–17 (2019).
13. Jeguirim, M. and Limousy, L., "Strategies for Bioenergy Production from Agriculture and Agrifood Processing Residues", *Taylor & Francis*, (2018).
14. Karaağaç, B., "Use of ground pistachio shell as alternative filler in natural rubber/styrene-butadiene rubber-based rubber compounds", *Polymer Composites*, 35 (2): 245–252 (2014).
15. Tekin, K. and Karagöz, S., "Non-catalytic and catalytic hydrothermal liquefaction of biomass", *Research On Chemical Intermediates*, 39 (2): 485–498 (2013).
16. Wen, Z. and Jarboe, L. R., "Hybrid processing", *Thermochemical Processing Of Biomass: Conversion Into Fuels, Chemicals And Power*, 307–336 (2019).
17. Brown, R. C., "Introduction to thermochemical processing of biomass into fuels, chemicals, and power", *Thermochemical Processing Of Biomass: Conversion Into Fuels, Chemicals And Power*, 1–12 (2011).
18. Brown, R. C., "Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power", *John Wiley & Sons*, (2019).
19. Mohan, D., Pittman Jr, C. U., and Steele, P. H., "Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review", *Energy & Fuels*, 20 (3): 848–889 (2006).
20. Dhyani, V. and Bhaskar, T., "A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass", *Renewable Energy*, 129: 695–716 (2018).
21. Brown, R. C. and Wang, K., "Fast Pyrolysis of Biomass: Advances in Science and Technology", *Royal Society Of Chemistry*, (2017).
22. Şahan, M., "Biyokütlenin Briket Üretiminde Kullanımı", PhD Thesis, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, (1999).
23. Byrappa, K. and Yoshimura, M., "A technology for crystal growth and materials processing", *Handbook Of Hydrothermal Technology, University Of Mysore Manasagangothri, Mysore, India, Apparatus*, 82–160 (2001).
24. Bröll, D., Kaul, C., Krämer, A., Krammer, P., Richter, T., Jung, M., Vogel, H., and Zehner, P., "Chemistry in supercritical water", *Angewandte Chemie International Edition*, 38 (20): 2998–3014 (1999).
25. Savage, P. E., Levine, R. B., and Huelsman, C. M., "Hydrothermal processing of biomass", *Thermochemical Conversion Of Biomass To Liquid Fuels And Chemicals*, 192–221 (2010).

26. Tekin, K., "Biyokütlenin bor katalizörleri varlığında hidrotermal dönüşümü", (2013).
27. Adolfsson, K. H., Yadav, N., and Hakkarainen, M., "Cellulose-derived hydrothermally carbonized materials and their emerging applications", *Current Opinion In Green And Sustainable Chemistry*, 23: 18–24 (2020).
28. Wikberg, H., Grönberg, V., Jermakka, J., Kemppainen, K., Kleen, M., Laine, C., Paasikallio, V., and Oasmaa, A., "Hydrothermal refining of biomass: An overview and future perspectives", *Tappi Journal*, 14 (3): 195–207 (2015).
29. Lachos-Perez, D., Torres-Mayanga, P. C., Abaide, E. R., Zabet, G. L., and De Castilhos, F., "Hydrothermal carbonization and Liquefaction: differences, progress, challenges, and opportunities", *Bioresource Technology*, 343: 126084 (2022).
30. Wang, Q., Li, H., Chen, L., and Huang, X., "Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores", *Carbon*, 39 (14): 2211–2214 (2001).
31. Titirici, M.-M., Antonietti, M., and Baccile, N., "Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses", *Green Chemistry*, 10 (11): 1204–1212 (2008).
32. Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., Titirici, M.-M., Fühner, C., Bens, O., and Kern, J., "Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis", *Biofuels*, 2 (1): 71–106 (2011).
33. Funke, A. and Ziegler, F., "Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering", *Biofuels, Bioproducts And Biorefining*, 4 (2): 160–177 (2010).
34. Volpe, M., Messineo, A., Mäkelä, M., Barr, M. R., Volpe, R., Corrado, C., and Fiori, L., "Reactivity of cellulose during hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass", *Fuel Processing Technology*, 206: 106456 (2020).
35. Lu, X., Pellechia, P. J., Flora, J. R., and Berge, N. D., "Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose", *Bioresource Technology*, 138: 180–190 (2013).
36. Kang, S., Li, X., Fan, J., and Chang, J., "Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, D-xylose, and wood meal", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (26): 9023–9031 (2012).
37. Simsir, H., Eltugral, N., and Karagoz, S., "Hydrothermal carbonization for the preparation of hydrochars from glucose, cellulose, chitin, chitosan and wood chips via low-temperature and their characterization", *Bioresource Technology*, 246: 82–87 (2017).

38. Zhang, Y., Jiang, Q., Xie, W., Wang, Y., and Kang, J., "Effects of temperature, time and acidity of hydrothermal carbonization on the hydrochar properties and nitrogen recovery from corn stover", *Biomass And Bioenergy*, 122: 175–182 (2019).
39. Santana, M. S., Alves, R. P., da Silva Borges, W. M., Francisquini, E., and Guerreiro, M. C., "Hydrochar production from defective coffee beans by hydrothermal carbonization", *Bioresource Technology*, 300: 122653 (2020).
40. Cai, J., Li, B., Chen, C., Wang, J., Zhao, M., and Zhang, K., "Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application", *Bioresource Technology*, 220: 305–311 (2016).
41. Xiao, K., Liu, H., Li, Y., Yi, L., Zhang, X., Hu, H., and Yao, H., "Correlations between hydrochar properties and chemical constitution of orange peel waste during hydrothermal carbonization", *Bioresource Technology*, 265: 432–436 (2018).
42. Khan, T. A., Saud, A. S., Jamari, S. S., Ab Rahim, M. H., Park, J.-W., and Kim, H.-J., "Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review", *Biomass And Bioenergy*, 130: 105384 (2019).
43. Minowa, T., Zhen, F., and Ogi, T., "Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst", *The Journal Of Supercritical Fluids*, 13 (1–3): 253–259 (1998).
44. Hashaikeh, R., Fang, Z., Butler, I. S., Hawari, J., and Kozinski, J. A., "Hydrothermal dissolution of willow in hot compressed water as a model for biomass conversion", *Fuel*, 86 (10–11): 1614–1622 (2007).
45. Güdücü, I., Alper, K., Evcil, T., Tekin, K., Ohtani, H., and Karagöz, S., "Effects of hydrothermal carbonization on products from fast pyrolysis of cellulose", *Journal Of The Energy Institute*, 99: 299–306 (2021).
46. Islam, M. A., Asif, M., and Hameed, B. H., "Pyrolysis kinetics of raw and hydrothermally carbonized Karanj (*Pongamia pinnata*) fruit hulls via thermogravimetric analysis", *Bioresource Technology*, 179: 227–233 (2015).
47. Wilk, M., Magdziarz, A., Jayaraman, K., Szymańska-Chargot, M., and Gökalp, I., "Hydrothermal carbonization characteristics of sewage sludge and lignocellulosic biomass. A comparative study", *Biomass And Bioenergy*, 120: 166–175 (2019).
48. Heilmann, S. M., Jader, L. R., Sadowsky, M. J., Schendel, F. J., Von Keitz, M. G., and Valentas, K. J., "Hydrothermal carbonization of distiller's grains", *Biomass And Bioenergy*, 35 (7): 2526–2533 (2011).
49. Lynam, J. G., Coronella, C. J., Yan, W., Reza, M. T., and Vasquez, V. R., "Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass", *Bioresource Technology*, 102 (10): 6192–6199 (2011).

50. Zhang, T., Kang, K., Nanda, S., Dalai, A. K., Xie, T., and Zhao, Y., "Comparative study on fuel characteristics and pyrolysis kinetics of corn residue-based hydrochar produced via microwave hydrothermal carbonization", *Chemosphere*, 291: 132787 (2022).
51. Mohammed, I. S., Na, R., Kushima, K., and Shimizu, N., "Investigating the effect of processing parameters on the products of hydrothermal carbonization of corn stover", *Sustainability*, 12 (12): 5100 (2020).
52. Oktaviananda, C., Rahmawati, R. F., Prasetya, A., Purnomo, C. W., Yuliansyah, A. T., and Cahyono, R. B., "Effect of temperature and biomass-water ratio to yield and product characteristics of hydrothermal treatment of biomass", (2017).
53. Beims, R. F., Hu, Y., Shui, H., and Xu, C. C., "Hydrothermal liquefaction of biomass to fuels and value-added chemicals: Products applications and challenges to develop large-scale operations", *Biomass And Bioenergy*, 135: 105510 (2020).
54. Kruse, A., Krupka, A., Schwarzkopf, V., Gamard, C., and Henningsen, T., "Influence of proteins on the hydrothermal gasification and liquefaction of biomass. 1. Comparison of different feedstocks", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (9): 3013–3020 (2005).
55. Paksung, N., Pfersich, J., Arauzo, P. J., Jung, D., and Kruse, A., "Structural effects of cellulose on hydrolysis and carbonization behavior during hydrothermal treatment", *ACS Omega*, 5 (21): 12210–12223 (2020).
56. Zhao, Y., Li, W., Zhao, X., Wang, D. P., and Liu, S. X., "Carbon spheres obtained via citric acid catalysed hydrothermal carbonisation of cellulose", *Materials Research Innovations*, 17 (7): 546–551 (2013).
57. Reza, M. T., Uddin, M. H., Lynam, J. G., Hoekman, S. K., and Coronella, C. J., "Hydrothermal carbonization of loblolly pine: reaction chemistry and water balance", *Biomass Conversion And Biorefinery*, 4 (4): 311–321 (2014).
58. Kumar, N., Weldon, R., and Lynam, J. G., "Hydrothermal carbonization of coffee silverskins", *Biocatalysis And Agricultural Biotechnology*, 36: 102145 (2021).
59. Martinez, C. L. M., Sermyagina, E., Saari, J., de Jesus, M. S., Cardoso, M., de Almeida, G. M., and Vakkilainen, E., "Hydrothermal carbonization of lignocellulosic agro-forest based biomass residues", *Biomass And Bioenergy*, 147: 106004 (2021).
60. Azaare, L., Commeh, M. K., Smith, A. M., and Kemausuor, F., "Co-hydrothermal carbonization of pineapple and watermelon peels: Effects of process parameters on hydrochar yield and energy content", *Bioresource Technology Reports*, 15: 100720 (2021).

61. Wilk, M., Śliz, M., and Gajek, M., "The effects of hydrothermal carbonization operating parameters on high-value hydrochar derived from beet pulp", *Renewable Energy*, 177: 216–228 (2021).
62. Faradilla, R. F., Lucia, L., and Hakovirta, M., "Hydrothermal carbonization of soybean hulls for the generation of hydrochar: A promising valorization pathway for low value biomass", *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16: 100571 (2021).
63. Ameen, M., Zamri, N. M., May, S. T., Azizan, M. T., Aqsha, A., Sabzoi, N., and Sher, F., "Effect of acid catalysts on hydrothermal carbonization of Malaysian oil palm residues (leaves, fronds, and shells) for hydrochar production", *Biomass Conversion And Biorefinery*, 12 (1): 103–114 (2022).
64. Evcil, T., Simsir, H., Ucar, S., Tekin, K., and Karagoz, S., "Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass and effects of combined Lewis and Brønsted acid catalysts", *Fuel*, 279: 118458 (2020).
65. Hasan, R. O., Ercan, B., Acikkapi, A. N., Ucar, S., and Karagöz, S., "Effects of Metal Chlorides on the Hydrothermal Carbonization of Grape Seeds", *Energy & Fuels*, 35 (10): 8834–8843 (2021).
66. Xu, Z.-X., Ma, X.-Q., Shan, Y.-Q., Hu, X., Osman, S. M., Liao, J.-J., Duan, P.-G., and Luque, R., "Artificial Coal: Facile and Green Production Method via Low-Temperature Hydrothermal Carbonization of Lignocellulose", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, (2022).
67. Wang, Z.-C., Cai, X., Li, K., Ye, Y.-Y., Zhang, Z.-X., Liu, Y.-Q., Wang, D., and Li, S.-R., "LiBr hydrate as reaction medium for preparation of carbon spheres from wood powders via hydrothermal carbonization", *Diamond And Related Materials*, 113: 108295 (2021).
68. Liang, B., Deng, Y., Liang, X., Cai, X., Zhang, Y., Yin, Y., Hu, H., Huang, Z., and Qin, Y., "Enhancement of hydrothermal carbonization of chitin by combined pretreatment of mechanical activation and FeCl<sub>3</sub>", *International Journal Of Biological Macromolecules*, 189: 242–250 (2021).
69. Liang, W., Wang, G., Xu, R., Ning, X., Zhang, J., Guo, X., Ye, L., Li, J., Jiang, C., and Wang, P., "Hydrothermal carbonization of forest waste into solid fuel: Mechanism and combustion behavior", *Energy*, 246: 123343 (2022).
70. Mäkelä, M., Benavente, V., and Fullana, A., "Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass: Effect of process conditions on hydrochar properties", *Applied Energy*, 155: 576–584 (2015).
71. Reiche, S., Kowalew, N., and Schlögl, R., "Influence of synthesis pH and oxidative strength of the catalyzing acid on the morphology and chemical structure of hydrothermal carbon", *ChemPhysChem*, 16 (3): 579–587 (2015).

72. Reza, M. T., Rottler, E., Herklotz, L., and Wirth, B., "Hydrothermal carbonization (HTC) of wheat straw: Influence of feedwater pH prepared by acetic acid and potassium hydroxide", *Bioresource Technology*, 182: 336–344 (2015).
73. Dai, L., Yang, B., Li, H., Tan, F., Zhu, N., Zhu, Q., He, M., Ran, Y., and Hu, G., "A synergistic combination of nutrient reclamation from manure and resultant hydrochar upgradation by acid-supported hydrothermal carbonization", *Bioresource Technology*, 243: 860–866 (2017).
74. Dinjus, E., Kruse, A., and Troeger, N., "Hydrothermal carbonization: 1. Influence of lignin in lignocelluloses", *Chemie Ingenieur Technik*, 83 (10): 1734–1741 (2011).
75. Posmanik, R., Martinez, C. M., Cantero-Tubilla, B., Cantero, D. A., Sills, D. L., Cocero, M. J., and Tester, J. W., "Acid and alkali catalyzed hydrothermal liquefaction of dairy manure digestate and food waste", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6 (2): 2724–2732 (2018).
76. Sevilla, M. and Fuertes, A. B., "The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose", *Carbon*, 47 (9): 2281–2289 (2009).
77. Banerjee, M., Bar, N., Basu, R. K., and Das, S. K., "Removal of Cr (VI) from its aqueous solution using green adsorbent pistachio shell: a fixed bed column study and GA-ANN modeling", *Water Conservation Science And Engineering*, 3 (1): 19–31 (2018).
78. Titirici, M. M., Thomas, A., Yu, S.-H., Müller, J.-O., and Antonietti, M., "A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization", *Chemistry Of Materials*, 19 (17): 4205–4212 (2007).

## ÖZGEÇMİŞ

Melike AHTİK ilk ve orta öğrenimini İstanbul ili Sarıyer ilçesinde tamamladı. Özdemir Sabancı Emirgan Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2012 yılında başladığı Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü 2017 yılında 3,04 diploma notuyla bitirdi. 2018 yılında Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.