

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İhsan DEMİRCİ

**KENAFIN İLİMLİ KOŞULLARDA DOĞRUDAN KATALİTİK
GAZLAŞTIRILMASI VE HİDROJEN ELDESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA-2017

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KENAFIN İLİMLİ KOŞULLARDA DOĞRUDAN KATALİTİK
GAZLAŞTIRILMASI VE HİDROJEN ELDESİ**

İhsan DEMİRCİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez / /2017 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Arif HASANOĞLU
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Sultan GİRAY
ÜYE

.....
Doç. Dr. Belgin GÖZMEN
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FYL-2016-5570

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KENAFIN İLİMLİ KOŞULLARDA DOĞRUDAN KATALİTİK GAZLAŞTIRILMASI VE HİDROJEN ELDESİ

İhsan DEMİRCİ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Arif HASANOĞLU
Yıl : 2017, Sayfa : 63
Jüri : Prof. Dr. Arif HASANOĞLU
: Prof. Dr. Sultan GİRAY
: Doç. Dr. Belgin GÖZMEN

Bu çalışmada, kenaf bitkisinin ılımlı sıcaklıklarda (250-300°C) doğrudan gazlaştırılmasıyla hidrojen eldesi konusunda araştırma yapılmıştır. Yüksek verimle hidrojen eldesi için uygun biyokütle/su oranı belirlendi. Katalizörlü ve katalizörsüz yapılan bütün gazlaştırma deneylerinde en yüksek hidrojen 12 ml suyun kullanıldığı deneylerden elde edildi. Suda çözünen ve çözünmeyen çeşitli katalizörlerin gazlaştırma ve hidrojen verimine etkisi incelendi. Katalizörlerin toplam gaz oluşumundaki etkinlik sıraları $Fe_2O_3 < CaO < Na_2CO_3 < CaCO_3 < Ru/C < RaneyNi < Pt/C < Pd/C < RuCl_3$ şeklinde belirlendi. En fazla toplam gaz (462,5 ml), en yüksek hidrojen yüzdesi (%44,5) ve en yüksek dönüşüm (%71,3) $RuCl_3$ 'ün kullanıldığı deneylerde gözlemlendi. Sıcaklığın 250°C'den 300°C'ye çıkarılmasıyla birlikte toplam gaz miktarı 352 ml'den 440 ml'ye ciddi oranda artarken hidrojen yüzdesinde anlamlı bir değişiklik gözlemlenmedi.

Çeşitli organik çözücülerin hidrojen verimine etkisini incelemek için ksilen, THF, aseton, metanol, tetralin gibi organik çözücüler kullanılarak kenaf bitkisi 275°C sabit sıcaklıkta gazlaştırıldı. Çözücülerin toplam gaz oluşumuna etkileri ksilen>THF>aseton~metanol>tetralin şeklinde belirlendi. En yüksek hidrojen yüzdesi (%47,7) ise metanolün kullanıldığı deneylerde gözlemlendi. Hidrojen yüzdesine göre çözücüler metanol>aseton~THF>tetralin>ksilen şeklinde değişmektedir.

Deney süresinin gazlaştırmaya etkisi incelendi. Yüksek verimle hidrojen eldesi için deney süresinin 60 dakika olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Kenaf, Hidrojen, Doğrudan gazlaştırma

ABSTRACT

MSc. THESIS

Catalytic Direct Gasification of Kenaf at Mild Conditions and Hydrogen Production

İhsan DEMİRÇİ

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
CHEMISTRY DEPARTMENT

Supervisor : Prof. Dr. Arif HASANOĞLU
Year: 2017, Pages : 63
Jury : Assoc. Prof. Dr. Arif HASANOĞLU
: Prof. Dr. Sultan GİRAY
: Assoc. Prof. Dr. Belgin GÖZMEN

In this study, direct gasification of kenaf biomass at mild temperature conditions (250-300°C) were investigated for hydrogen gas production. In order to obtain high yielding hydrogen, optimum biomass/water ratio was determined. The highest hydrogen production yield was found in the gasification experiments which performed with 12 ml of water. Various catalysts which are soluble or insoluble in water were evaluated for hydrogen production. Activities of the catalysts were determined in the following order: $\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{CaO} < \text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{CaCO}_3 < \text{Ru/C} < \text{RaneyNi} < \text{Pt/C} < \text{Pd/C} < \text{RuCl}_3$. The highest volume of the gas mixture (462.5 ml), highest hydrogen composition (44.5%) and highest conversion (71.3%) were observed in the gasification experiments performed with RuCl_3 catalyst. When gasification temperature increased from 250°C to 300°C, total gas mixture produced significantly increased from 352 ml to 440 ml. However, hydrogen percentage in the mixture did not considerably change.

Effect of addition of some organic solvents (xylene, THF, acetone, methanol and tetraline) in the reaction (275°C constant temperature) medium was also investigated. The organic solvents showed following decreasing order in the production of gas mixture: xylene>THF>acetone~methanol>tetraline. The highest hydrogen composition (47.7%) was found in the experiment which carried out by methanol addition. Effects of solvents based on hydrogen composition were found to be in the following order: methanol>acetone~THF>tetraline>xylene.

On the other hand, duration of gasification experiments was also determined. It was found that gasification should be performed for 60 min in order to get highest hydrogen yield.

Keywords: Kenaf, Hydrogen, Direct gasification

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Enerji iş yapabilme ve ayrıca son durum ve ilk durum arasında farklılık meydana getirme olarak ifade edilebilir. Enerji çeşitlerini kendi içerisinde şöyle ayırabilmek mümkündür; ısı enerjisi, mekanik enerji, kimyasal enerji, nükleer enerji, elektrik enerjisi, manyetik enerji, kinetik ve potansiyel enerji.

Biyokütle, canlı veya kısa süre önce canlı olan organizmalardan elde edilen fosilleşmemiş bütün biyolojik materyallere verilen isimdir. Biyokütle, bir enerji kaynağıdır ve endüstriyel olarak biyokütle yakıt üretmek veya çeşitli endüstriyel sebeplerle üretim yapılmak için kullanılır. Biyokütle üretimi için, şeker kamışı, şeker pancarı, soya fasulyesi vb kullanılabilir. Petrol ihtiyacını minimize etmek ayrıca küresel ısınmayı azaltabilmek adına yenilenebilir kaynakların kullanılması sebebiyle biyokütleden enerji üretilmesi gelişen ve gelişmeye devam eden bir endüstri alanıdır. Bitkiler güneş ışınlarını fotosentez yoluyla depolarlar. Biyokütlerdeki karbon, bitkilerin karbondioksiti fotosentez yoluyla parçalaması sonucu elde edildiği için, biyokütleden enerji üretimi havadaki karbondioksit miktarında değişikliğe sebep olmaz.

Bu çalışmada, kenaf bitkisinin katalitik olarak doğrudan gazlaştırılması üzerine çalışılmıştır. 2 gram kenaf (kuru bazda) reaktöre konduktan sonra üzerine belirli miktarlarda (0, 6, 12, 25, 50, 75 ml) saf su eklenmiştir. En iyi hidrojen gazı eldesi 12 ml su ile yapılan deneylerden elde edilmiştir. Çalışmanın akabinde katalizörlü deneyler yapılmıştır. Katalizör miktarı kenaf miktarının %1'i olacak şekilde ayarlanmıştır. Katalizör olarak Rutenyum, Raney-Ni, Paladyum, Platin, Kalsiyum oksit, Demir oksit (Fe^{2+} ve Fe^{+3}), Sodyum karbonat, Kalsiyum karbonat, Rutenyum tri klorür katalizörleri test edilmiştir. En yüksek hidrojen gazı eldesi Ruthenyum katalizörünün kullanıldığı deneylerden elde edilmiştir. En iyi katalizör belirlendikten sonra ise sıcaklık denemelerine geçilmiştir. Sıcaklık olarak 250°C, 275°C ve 300°C sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre en iyi hidrojen gazı verimi 275°C sıcaklıkta elde edilmiştir. Ardından organik çözücü

denemelerine geçilmiştir. Organik çözücü olarak ksilen, tetrahidrofuran, metanol, tetralin, aseton, hidrojen peroksit ve atık su kullanılmıştır. Çözücü miktarı olarak başlangıçta 6 ml olarak alınmıştır. Bu deneylerin sonucunda en iyi hidrojen veriminin metanolde elde edildiği saptanmıştır. Uygun çözücü belirlendikten sonra çözücü miktarının belirlenmesi için deneyler yapılmıştır. Sırasıyla 3, 6 ve 9 ml çözücü kullanılarak hidrojen verimleri incelenmiş ve en yüksek hidrojen gazının 3 ml metanolün kullanıldığı deneylerde olduğu belirlendi. Deneyler bittikten sonra reaktörde kalan çözelti süzülerek süzütünün TOC miktarı saptanmıştır. Süzüntüden kalan katı kısım ise etüvde 1 gün 100°C de tutularak suyun uzaklaşması sağlanmıştır. Gazlaşma deneylerinden önce ve sonra kenafın IR spektrumları alınarak yapıdaki değişiklikler incelenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanmasından yazımına kadar geçen her aşamada desteğini ve yardımını esirgemeyen değerli hocam ve danışmanım Prof. Dr. Arif HASANOĞLU'na çok teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarımda ve tez yazımındaki yardımlarından dolayı Dr. Bahar MERYEMOĞLU'na çok teşekkür ederim. Ayrıca bana her zaman destek olup yardımını esirgemeyen tüm analitik kimya laboratuvarı grubuna (Aelya SEÇER, Ender FAKI, Mehtap KURTULUŞ, Nilgün KÜET) teşekkür ederim.

Bana desteğini esirgemeyen annem Őengöl DEMİRCİ'ye kardeşim Yasin DEMİRCİ'ye ve babam Mehmet DEMİRCİ'ye sonsuz teőekkürler.

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖZ.....	I
ABSTRACT	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR	V
İÇİNDEKİLER.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR	XIV
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Biyokütle ve Biyokütle Enerjisi	1
1.1.1. Biyokütle kaynakları	2
1.1.2. Biyokütleye Uygulanan Dönüşüm Süreçleri	4
1.1.3. Biyokütle enerjisinin avantaj ve dezavantajları.....	4
1.1.4. Biyokütle enerjisi ve Türkiye	5
1.2. Biyokütle Kaynağı Olarak Kenaf	5
1.3. Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm prosesleri	6
1.3.1. Kurutma.....	6
1.3.2. Piroliz (Distilasyon).....	7
1.3.3. Reaksiyon (Karbonlaştırma).....	8
1.3.4. İndirgeme (Gazlaştırma).....	8
1.4. Sulu Faz Reformlaması (Aqueous Phase Reforming, (APR)).....	9
1.5. Çalışmanın Amacı Ve Önemi.....	10
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	13
2.1. Gazlaştırma ile ilgili yapılan çalışmalar	13
3. MATERYAL VE METOT.....	19
3.1. Materyal.....	19
3.2. Metot	19

3.2.1. Gazlaştırma.....	19
3.2.2. Gaz Analizi.....	21
3.2.3. Sıvı analizi.....	21
3.2.4. FTIR analizleri.....	22
3.2.5. GC/MS Analizleri.....	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	23
4.1. Biyokütle Su Oranının Gazlaştırma ve Hidrojen Verimine Etkisi	23
4.2. Farklı Katalizörün Gazlaştırma ve Hidrojen Verimine Etkisi	29
4.3. Katalizör Varlığında (Ru/C) Optimum Biyokütle Su Oranlarının Belirlenmesi.....	33
4.4. Sıcaklığın Etkisi.....	40
4.5. Organik Çözücülerin Etkisi	44
4.6. Çözücü Miktarının Etkisi	47
4.7. Deney Süresinin Etkisi	51
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	55
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri.....	4
Çizelge 4.1. 250°C sabit sıcaklıkta kenafın farklı miktarlarda su ile katalizörsüz ortamda gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünlerin dağılımı.....	24
Çizelge 4.2. 250°C sabit sıcaklıkta kenafın 12 ml su ortamında farklı katalizörlerle gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünlerin dağılımı	30
Çizelge 4.3. 250°C sabit sıcaklıkta ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarlarda su ile gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünlerin dağılımı.....	34
Çizelge 4.4. 275°C sabit sıcaklıkta ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarlarda su ile gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünlerin dağılımı.....	35
Çizelge 4.5. 300°C sabit sıcaklıkta ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarlarda su ile gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünlerin dağılımı.....	35
Çizelge 4.6. Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı sıcaklıklarda gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünlerin dağılımı.....	41
Çizelge 4.7. Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı çözücülerle birlikte 275°C sabit sıcaklıkta gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünlerin dağılımı.....	45
Çizelge 4.8. Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarda metanol çözücüsü ile 275 °C sabit sıcaklıkta gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünlerin dağılımı	48
Çizelge 4.9. Ru/C katalizörü varlığında kenafın 12 ml su ve 3 ml metanol çözücüsü ile 275°C sabit sıcaklıkta farklı sürelerde gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünlerin dağılımı.....	52



ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Kenaf Bitkisi	6
Şekil 3.1.	Gazlaştırmada kullanılmış yüksek basınç reaktörü.....	20
Şekil 4.1.	250°C sabit sıcaklıkta kenafın farklı miktarlarda su ile katalizörsüz ortamda gazlaştırılmasından elde edilen sulu çözeltinin toplam organik karbon içeriği	26
Şekil 4.2.	Kenafın 250°C sabit sıcaklıkta farklı miktarlarda su ile katalizörsüz ortamda gazlaştırılmasından sonra kalan katının FTIR spektrumları.....	29
Şekil 4.3.	250°C sabit sıcaklıkta kenafın 12 ml su ortamında farklı katalizörlerle gazlaştırılmasından elde edilen sulu çözeltinin toplam organik karbon içeriği	31
Şekil 4.4.	Kenafın 250°C sabit sıcaklıkta farklı katalizörlerle gazlaştırılmasından sonra kalan katının FTIR spektrumları	32
Şekil 4.5.	Kenafın 250°C sabit sıcaklıkta farklı katalizörlerle gazlaştırılmasından sonra yüzde dönüşüm sonuçları	33
Şekil 4.6.	Farklı sıcaklıklarda ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarlarda su ile gazlaştırılmasından elde edilen toplam gaz miktarı.....	36
Şekil 4.7.	Farklı sıcaklıklarda ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarlarda su ile gazlaştırılmasından elde edilen toplam gaz içerisindeki hidrojenin yüzde dağılımı.....	37
Şekil 4.8.	250, 275, 300°C sıcaklıkta kenafın farklı miktarlarda su ile Ru/C katalizörü varlığında gazlaştırılması prosesinde yüzde dönüşüm sonuçları	38
Şekil 4.9.	250°C sabit sıcaklıkta ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarlarda su ile gazlaştırılmasından sonra kalan katının FTIR spektrumları.....	38

Şekil 4.10. 275°C sabit sıcaklıkta ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarlarda su ile gazlaştırılmasından sonra kalan katının FTIR spektrumları.....	39
Şekil 4.11. 300°C sabit sıcaklıkta ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarlarda su ile gazlaştırılmasından sonra kalan katının FTIR spektrumları.....	39
Şekil 4.12. Farklı sıcaklıkta kenafın Ru/C katalizörü ile gazlaştırılmasından elde edilen sulu çözeltinin toplam organik karbon içeriği	42
Şekil 4.13. Farklı sıcaklıkta ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın gazlaştırılmasından sonra kalan katının FTIR spektrumları	43
Şekil 4.14. Kenafın farklı sıcaklıkta Ru/C katalizörü ile gazlaştırılmasından sonra yüzde dönüşüm sonuçları	44
Şekil 4.15. Farklı çözücülerle ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın 275°C sabit sıcaklıkta gazlaştırılmasından sonra kalan katının FTIR spektrumları	46
Şekil 4.16. Farklı çözücülerle ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın 275°C sabit sıcaklıkta gazlaştırılmasından sonra yüzde dönüşüm sonuçları.....	47
Şekil 4.17. Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarda metanol çözücüsü ile 275°C sabit sıcaklıkta gazlaştırılmasından elde edilen sulu çözeltinin toplam organik karbon içeriği.....	49
Şekil 4.18. Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarda metanol çözücüsü ile 275°C sabit sıcaklıkta gazlaştırılmasından sonra kalan katının FTIR spektrumları.....	50
Şekil 4.19. Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarda metanol çözücüsü ile 275°C sabit sıcaklıkta gazlaştırılmasına ait yüzde dönüşüm sonuçları	51

- Şekil 4.20. Ru/C katalizörü varlığında kenafın 12 ml su ve 3 ml metanol çözücüsü ile 275°C sabit sıcaklıkta farklı sürelerde gazlaştırılmasından elde edilen sulu çözeltinin toplam organik karbon içeriği53
- Şekil 4.21. Ru/C katalizörü varlığında kenafın 12 ml su ve 3 ml metanol çözücüsü ile 275°C sabit sıcaklıkta farklı sürelerde gazlaştırılmasına ait yüzde dönüşüm sonuçları.....54





SİMGELER VE KISALTMALAR

GC	: Gas Chromatography (Gaz Kromatografisi)
TOC	: Toplam organik karbon
Pd	: Paladyum
Pt	: Platin
Ru	: Rutenyum
Ni	: Nikel
Fe	: Demir
THF	: Tetra Hidro Furan
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit



1. GİRİŞ

Enerji iş yapabilme ve ayrıca son durum ve ilk durum arasında farklılık meydana getirme olarak ifade edilebilir. Enerji çeşitlerini kendi içerisinde şöyle ayırabilmek mümkündür; ısı enerjisi, mekanik enerji, kimyasal enerji, nükleer enerji, elektrik enerjisi, manyetik enerji, kinetik ve potansiyel enerji. Enerji çeşitlerini 2 ana başlıkta ele almaya çalışırsak yenilenebilir ve yenilenemez enerji olarak gruplandırabiliriz. Geçtiğimiz yıllarda artarak devam eden sanayileşme, kentleşme, nüfus artışı vb. sebeplerden dolayı Dünya’da enerjiye olan ihtiyaç artmış, dolayısıyla bununla birlikte çevresel sıkıntılarda da yükseliş görülmüştür (Url1). Dünya’da en çok enerji üretimi petrolden (%34) karşılanmaktadır. Petrolü sırasıyla %25 ile kömür, %20 ile doğalgaz, %7 ile nükleer enerji ve %14 ile Yenilenebilir kaynaklar takip etmektedir. Yenilenebilir kaynaklara biyokütle örnek gösterilebilir.² Biyokütle, sürekliliğinin olması ve kolay bulunabilmesi sebebiyle iyi bir enerji sağlayıcıdır.³

1.1. Biyokütle ve Biyokütle Enerjisi

Biyokütle, canlı veya kısa süre önce canlı olan organizmalardan elde edilen fosilleşmemiş bütün biyolojik materyallere verilen isimdir. Biyokütle, bir enerji kaynağıdır ve endüstriyel olarak biyokütle yakıt üretmek veya çeşitli endüstriyel sebeplerle üretim yapılmak için kullanılır. Biyokütle üretimi için, şeker kamışı, şeker pancarı, soya fasulyesi vs. kullanılabilir. Petrol ihtiyacını minimize etmek ayrıca küresel ısınmayı azaltabilmek adına yenilenebilir yakıtların kullanılması sebebiyle biyokütleden enerji üretilmesi gelişen ve gelişmeye devam eden bir endüstri alanıdır. Bitkiler güneş ışınlarını fotosentez yoluyla depolarlar. Biyokütlerdeki karbon, bitkilerin karbondioksiti fotosentez yoluyla parçalaması sonucu elde edildiği için, biyokütleden enerji üretimi havadaki karbondioksit miktarında değişikliğe sebep olmaz.

1.1.1. Biyokütle kaynakları

Biyokütle kaynaklarını 3 ana başlıkta toplayabiliriz:

Enerji elde etmek için biyokütle kaynaklarını; bitkisel kaynaklar, hayvansal atıklar, şehir ve endüstri atıkları olarak 3 ana başlıkta verebiliriz.

(a) Bitki kökenli kaynaklar:

Bitki kökenli kaynaklara örnek olarak; orman ürünlerini, 5-10 sene civarında yetişen ağaç çeşitlerinden oluşan ormanları, birkaç çeşit su otlarını, algleri ve enerji bitkilerini örnek verebiliriz. Bitkisel kaynaklardan sorgum, şeker kamışı, mısır vb bitki kaynakları; geriye kalan bitkilere kıyasla karbondioksit ve su kullanımını daha verimli idare etmekte, kurak ortamlara karşı kendini daha fazla koruyabilmekte ve fotosentez dönüşümleri daha iyi seviyelerdedir. Bu bitkilerden alkol ve çeşitli enerji yakıtları da elde edilmektedir. Ülkemizde bitki kökenli artıklar olan ceviz, ayçiçeği, ceviz kabuğu, mısır türevi biyoküteller gibi bitkiden enerji üretiminde değerlendirilme yoluna gidilmektedir. Kurutulmuş biyokütle materyalinin ısı enerjisi 3800 ile 4300 kcal/kg civarında değişim göstermektedir. Biyokütleden yanma yolu ile enerji üretilirse yanma verimi orta seviyeli kömüre yakındır. Biyoküteller yapısal olarak daha az kül ve kükürt içermektedir. Biyokütle ile büyük oranlarda enerji elde edilememesinin bazı sebepleri vardır. Bunlar; enerji elde edebilmek için gerekli olan miktar sebebi ile nakliye ve depo maliyeti ayrıca biyokütle miktarının dönüm tarlaya göre veriminin azlığıdır. Türkiye’de odun ve türevi odunsu bitki artıkları senelerdir ısınabilmek için yakıt olarak kullanılmaktadır. Bitkisel kökenli biyokütleden üretilen etil ve metil alkoller gibi çeşitli yakıtlar özellikle gelişmesini sürdürmekte olan ülkelerde, petrol ve türevlerinin yerini almaya başlamıştır. Etil alkol metil alkole kıyasla daha kolay üretimi ve daha az sorunlu olması sebebiyle metil alkolün yerine tercih edilmektedir. Etil alkol; alkol bulunan içeceklerde, kimya endüstrisinde kullanılmaktadır. Brezilya’da etanol yaygın olarak kullanılan bir araç yakıtıdır. Etanol üretimi için şeker kamışı kullanılmaktadır. Şeker kamışı fermante edilerek ve sonrasında damıtma işlemine tabi tutularak %94 ile 96 arasında değişen saf

alkol elde edilmektedir. Bazı bitkilerden üretilen çeşitli yağlar biodizel olarak kullanılabilir.

(b) Hayvansal Atıklar: Hayvansal bir atık olan tezeğin köylerde yakıt olarak kullanıldığı bilinir. Gübreden oksijensiz ortamda fermantasyon yardımıyla elde edilen biogazın kullanımı çok yaygındır. Doğada atıktan metan gazının üretilmesi bakteriler tarafından 2 aşamada gerçekleştirilir. Birinci olarak organik materyaller, asit bakterisi aracılığıyla uçucu özelliğe sahip yağ asidine dönüşürler. Ardından oluşan uçucu asit metan bakterileri aracılığıyla metan gazına dönüştürülür. Üretilen gaz %55 ile 70 aralığında metan, %30 ile 45 aralığında karbondioksit, eser miktarda hidrojen sülfür ve su bileşiminden oluşur. Oluşan bu gazın ısı enerji değeri, metana bağlı olarak 1900 ile 27500 kJ/m³ arasında değişim göstermektedir. Biyogaz sentezinde bir yöntem olan kesikli besleme metodunda, öncelikle tanka taze gübre verilir ardından fermantasyon başlatılır ve tank hava almayacak şekilde kapatılır. Fermantasyon sonucu oluşan biyogaz, gazometre tankına aktarılır. Kesikli besleme yönteminde, tanka gübre eklenmesinin ardından 15 gün sonrasında biyogaz elde edilmekte ve gazın gelişi 60 gün devam etmekte ve bu sürecin ardından oluşan gaz verimi azalmaktadır. Böyle bir durum olduğunda fermantasyon tankı boşaltılır ve tekrar gübre ile dolumu yapılır.

(c) Şehirsal atıklar ile endüstri kökenli atıklar: Çöp toplama tesislerinde ve evsel atık su arıtma tesislerinde meydana gelen arıtma çamurları aerobik bakteriler tarafından metan gazı oluşturacaktır. Metan gazı çevreye en az karbondioksit ve su buharı kadar zararı olduğundan kullanarak azaltılma yoluna gidilmiştir. Çöp toplama tesislerine yerleştirilen borular sayesinde metan gazı toplanmaktadır. Oluşan gazlar temizlenerek gaz jeneratörüne gönderilmekte ve gaz jeneratöründe elektrik enerjisi üretilmektedir. Elektrik enerjisi üretimi haricinde ise kullanmak için doğalgaz sisteminde ve araçlarda ayrıca kimya endüstrisinde metanı saflaştırarak kullanıma sunulması olarak ifade edilebilir. Üretilen biyogazın, doğal gaz dağıtım sisteminde kullanılması, gazı saf hale getirme işleminin yüksek maliyetli olmasından dolayı fazla kullanılamamaktadır. Çöpten elde edilen gazların

bileşimi %35-60 metan, %35-55 karbondioksit, %0-20 civarında civarında azot içermektedir. Depolama tesisinde üretilen gazın metre küp başına ısı değeri 18- 27 MJ/Nm³ civarında değişim göstermektedir. Ülkemizde ilk kurulan çöpten gaz üretim santrali AKSA şirketi aracılığıyla Bursa'da faaliyet göstermektedir.

(http://eng.harran.edu.tr/~ccetiner/biyokutle_enerjisi_6.pdf).

1.1.2. Biyokütle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri

Çizelge 1.1. Biyokütle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri (Kaynak: Url4)

Biyokütle	Çevrim yöntemleri	Yakıtlar	Uygulama alanları
Ormansal atıklar	Havasız çürüme	Biyogaz	Elektrik üretimi, ısınma
Tarım atıkları	Piroliz	Etanol	Isınma, ulaşım araçları
Enerji bitkileri	Doğrudan yakma	Hidrojen	Isınma
Hayvansal atıklar	Fermantasyon, havasız çürüme	Metan	Ulaşım araçları, ısınma
Çöpler (organik)	Gazlaştırma	Metanol	Sentetik yağ
Algler	Hidroliz		Roketler
Enerji ormanları	Biyofotoliz	Motorin	Ulaşım araçları
Bitkisel ve hayvansal yağlar	Esterleşme reaksiyonu	Motorin	Ulaşım araçları

1.1.3. Biyokütle enerjisinin avantaj ve dezavantajları

Avantajları:

- Her alanda üretimin yapılabilmesi ve gaza dönüşüm yöntemlerinin iyi biliniyor olması

- b) Herhangi bir miktar kullanılarak enerji üretimi sağlanabilmesi
- c) Düşük ışık miktarlarının yetebilmesi
- d) Depolamaya uygun olması
- e) 5-35°C arasında sıcaklık gerektirmesi
- f) Çevre kirliliği oluşturmaması
- g) Sera etkisini artırmaması
- h) Asit yağmurlarına sebep olmaması

Dezavantajları:

- a. Yüksek dönüşüm veriminin olmaması
- b. Tarımsal alanların azlığı
- c. İçeriğindeki su miktarının fazla olması (Ur15)

1.1.4. Biyokütle enerjisi ve Türkiye

Türkiye'deki hızlı nüfus artışı ve bundan dolayı konutlarda ve sanayide enerji ihtiyacı da hızlı şekilde artış görülmüştür. Ülkemizde enerji ihtiyacı büyük ölçüde fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Bunun önüne geçebilmek açısından yeşil enerji önemlidir. Biyokütle; süreklilik, rahat elde etme ve çevresel sorunlara neden vermemesi gibi artıları olan bir enerji kaynağıdır. Bu sebeplerden dolayı Türkiye için biyokütle enerjisinin önemi artmıştır ve gittikçe artmaya devam edecektir (Topal ve Arslan 2008).

1.2. Biyokütle Kaynağı Olarak Kenaf

Endüstride kenaf önemli bir lif kaynağıdır. 4000 senelik geçmişi vardır. Kenaf, Afrika kökenli bir bitkidir. Pamuk ve bamy familyası ile aynı familyadandır. Amerika kıtasının oldukça fazla yerinde elverişli ve rahat olarak yetiştirilmesi mümkündür. Ağaçsız kağıt üretiminde önemli rol oynar. Hızlı gelişen

ve yüksek oranda CO₂ emilimi yapan yıllık bir bitki türüdür. Tropikal ve ılıman iklimde kolay yetiştirilir ve bu sebepten dolayı ülkemizde de yetişebilmektedir.



Şekil 1.1. Kenaf bitkisi

1.3. Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm prosesleri

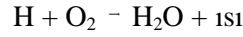
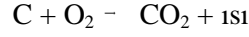
Katı yakıtların kökeninde karbon, oksijen ve hidrojen bulunmaktadır. Gazlaştırma prosesinde biyokütle yüksek sıcaklıkta yakılmaktadır. Gazlaştırma Prosesini 5 safhada sıralayacak olursak; ilk olarak kurutma, oksidasyon, piroliz (distilasyon), karbonizasyon (karbonlaştırma) ve son olarak gazlaştırma (indirgeme) diye sıralayabiliriz

1.3.1. Kurutma

İçerisinde %35'den daha fazla su bulunan biyokütle ile termokimyasal dönüşümle elektrik üretimi mümkün olmamaktadır. Direk yakma için 50-100 cm boyut ile %8-15 arası nem oranı uygundur.

Karbonlaştırma esnasında %8-15 civarı nem oranları kabul görür. Gazlaştırma sistemi için biyokütlenin nem oranının bu aralıkta olması önemlidir

I. Safha: Oksidasyon

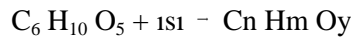
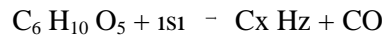


Biyokütleyi meydana getiren karbon (C) ve hidrojen (H), yukarıdaki tepkimedeki gibi, oksitlenerek ısı enerjisi oluştururlar. Bu tepkimeler dışı ısı veren ekzotermik tepkimelerdir. Bu tepkimeler sonucunda karbondioksit ve su buharı oluşur. Tepkime sonucu yanmayan inorganik minerallerin bulunduğu kül de meydana gelmektedir.

1.3.2. Piroliz (Distilasyon)

Organik materyaller oksijensiz ortamda ısı uygulanırsa oluşan termal ayrışma sürecine piroliz denilir. 500-600°C'a kadar ve oksijen bulunmayan ortamda yapılan ısıtmada; gaz karışımı, uçucu yoğuşabilir maddeler, mangal kömürü ve kül oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıklara ulaşıldığıdaysa gaz karışımları ve odun gazı oluşmaktadır.

Piroliz süreci özetleyecek olursak: oksijenin bulunmadığı ortamda organik materyaller 400-600°C civarında parçalanarak yakılır, yanmayan gazlar, katran ve zift oluşur.



Bu reaksiyonları takiben bir tepkime daha meydana gelir: Bu reaksiyon basamağı için ihtiyaç duyulan enerji oksidasyon basamağında oluşan enerjiden sağlanır. Tepkimenin ardından büyük moleküllü biyokütle parçalanarak daha düşük moleküllere ve karbonmonoksite dönüşür.

1.3.3. Reaksiyon (Karbonlaştırma)

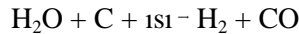
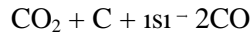
Karbonlaşma işleminde; odun, maden kömürü vb organik materyaller havasız ortamda kimyasal olarak ayrıştırılırlar. Karbonlaştırma işlemi 150 ile 500°C arasında gerçekleşir. Karbonlaşma ardından oluşan gaz içeriği: %50 CO₂, %35 CO, %10 CH₄, %5 diğer hidrokarbon ve H₂'dir. Gaz içeriğinin kalori cinsinden enerji miktarı 8.9 MJ/m³'tür.

1.3.4. İndirgeme (Gazlaştırma)

Organik materyaller piroliz ile gazlaştırılırken 500°C sıcaklıkta karbon, gaz karışımı (ısı değeri yaklaşık 20 MJ/m³'e kadar olan gazlar) ve katran elde edilmiş olur. Sıcaklık 1000°C derece civarındayken H₂O ve CO elde edilir. Organik materyaldeki oksijen miktarına bağlı olarak gazlaştırma işlemi sırasında oksijen eklemek gerekemeyebilir.

Gazlaştırma sırasında nem oranı %30 miktarını geçmemelidir. Nem miktarı fazlaştıkça gazın ısı değeri buna bağlı azalmaktadır. Ayrıca hacimsel olarak yanabilir gaz olan CO miktarı düşerken CO₂ miktarı da artış göstermektedir.

Reaktörde bulunan kora su buharı gönderilirse su gazı oluşmaktadır.



Yukardaki reaksiyona göre karbondioksit ve hidrojene indirgenme reaksiyonu olan bir başka reaksiyon ile CO ve H₂ dönüşür. Bu reaksiyonun yan ürünü olarak katran oluşmaktadır. Daha sonra ise katrana dönüşen kömür gazlaştırılır. Elde edilen gazlar yanıcıdır ve ayrıca oluşan üründeki partikül şeklinde madde miktarı da fazladır (<http://vetenergy.com/tr/gazlastirma>).

1.4. Sulu Faz Reformlaması (Aqueous Phase Reforming, (APR))

Biyokütle gazlaştırılmasında kullanılan yöntemler olan süperkritik ve subkritik suyun kullanılması otuz sene kadar eskiye gitmesine rağmen sulu fazda reformlama (APR) üzerine olan çalışmalar daha yenidir. APR yöntemini süperkritik ve subkritik su yöntemlerinden ayıran dikkat çekici temel özellik sıcaklık farkı ve (500-550 K) ve basınç farkıdır (1×10^3 - 5×10^3 kPa) . (Bobleter ve Consin, 1979; Model, 1985)

Sulu faz reformlama (APR), gliserol, şeker ve şeker alkollerini gibi biyokütlesel maddeleri daha düşük sıcaklıkta ve basınçta katalitik olarak dönüştürüp hidrojen ağırlıklı bir gaz üretimi yöntemidir.

Sulu faz reformlama yönteminin düşük sıcaklık ve basınçta gerçekleşmesi enerji tasarrufu oluştururken, karbohidrat gibi organik maddelerin yüksek sıcaklıklarda tersinir reaksiyonlar ile karbonizasyon işlemini de engellemektedir. Ayrıca, sudan gaza geçiş reaksiyonunda ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) ürünlere dönecek şekilde değiştirecek ve hidrojen gazı açığa çıkaracaktır (Davda ve ark., 2005).

Sulu faz reformlama yönteminde, şeker ve bu şekerlerin alkollerini ayrıca gliserol gibi suda çözünebilir oksijenli moleküller gerekmektedir. Bunların dışında biyokütle molekülleri (selüloz, hemiselüloz, nişasta vb.) kullanıldığında, bu moleküllerin suda çözünebilir hale getirilip öyle kullanılması gerekmektedir.

Karbohidratlar ile yapılan APR çalışmalarının birçok avantajı vardır. Bu avantajlar:

1. Kullanılan oksijenli bileşikler yanıcı ve zehirleyici özelliği yoktur, depolanıp rahatça taşınabilir.
2. APR yöntemi, sudan gaza geçiş reaksiyonlarının sıcaklığında ve basıncında meydana geldiğinden, reaktör içerisinde az miktar CO ve yüksek miktar hidrojen verimini elde edilebilir kılar.
3. APR yöntemi yüksek olmayan sıcaklıklarda çalışmamızı sağlar bu da karbohidratlar gibi organik moleküllerden yüksek sıcaklıklara oluşan

ayırışma reaksiyonlarını en aza indirir bu reaksiyonlar istenmeyen reaksiyonlardır.

4. APR da biyokütle kullanılırken hiçbir kurutma işlemine gerek duyulmaz. (Davda ve ark., 2005; Huber ve Dumesic, 2006) bu konuda iki adet USA patenti alınmıştır (US Patent Appl. Nos: 0030170171 ve 0050207971)

1.5. Çalışmanın Amacı Ve Önemi

Bu çalışmada kenaf bitkisi ılımlı koşullarda (250-300°C) doğrudan gazlaştırılarak hidrojen zengin gaz ürünlerin eldesi için deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada katalitik işlemle kenafa yapılacak gazlaştırma konularındaki geliştirme çalışmalarının sonuçları benzer diğer tüm lignoselülozik biyokütlelerin işlenmeleri için de geçerli olacaktır. Lignoselülozik biyokütlelerden gerek çeşitli kimyasallar gerekse biyoyakıt üretimi bütün dünyanın gündeminde. Bu nedenle bu projede yapılacak çalışmaların her aşamasında ulaşılabilecek geliştirmeler çok yaygın bir alanda ilgi görebilecektir. Bu çalışma kapsamında yapmış olduğumuz gazlaştırma çalışmalarında ek buhar üretici ünite kullanılmaması, biyokütle kaynaklarına gazlaştırma deneylerinden önce kurutma işlemi yapılmaması sebebiyle prosesin daha avantajlı olduğu düşünülmektedir. Çalışmadan elde edilen bulguların (verilerin) büyük kapasiteli üretime uygulanması, aynı zamanda karbondioksit tecritini de mümkün kılacağı için yöntem ayrıca sürdürülebilir teknolojiler kapsamında değerlendirilecektir. Çalışmanın bilimsel literatüre de önemli katkılar getirebileceği düşünülmektedir. Biyokütleden enerji elde etme gereksinimine kaynak olarak, ülkemizde de yetişebilen ve hızlı büyüyen bir enerji bitkisi olan kenaf bitkisi kullanılmıştır. Ucuz yolla temiz enerji eldesinin global olarak hem dünya genelinde hem de ülkemizde temiz yakıt kullanım çabalarına önemli katkılar getireceği düşünülmektedir.

Tarımsal artıkların ucuzluğu, atmosferde bulunan karbondioksit ile oluşması sebebiyle atmosferde karbondioksit artışına neden olmaması ve artık olmasından dolayı insanlar tarafından tüketilemeyeceği için lignoselülozik

biyokütlenin enerji üretiminde kullanılması uygun görünmektedir. Çalışmada işlem göreceğ birincil biyokütle kaynağı olarak kenafın tercih edilmesinin başlıca nedeni, bu bitkinin karbonhidratça (selüloz/hemiselüloz) zengin olması ve oldukça hızlı büyümesi, fazla bakım gerektirmemesi, kurak iklimlerde yetişebiliyor olmasıdır.

Enerji ve çevre konularında var olan iki en büyük problemden birisi fosil yakıtlardan enerji eldesi prosesindeki **karbon emisyonu**, diğeri ise **enerjinin sürdürülebilirliğidir**. Lignosellülozik biyoküteller doğada bulunan karbondioksiti kullandıklarından dolayı atmosferde karbondioksit artışına sebep olmamaktadırlar. Lignosellülozik biyokütleden elde edilen enerji sırasında açığa çıkan karbondioksit net bir artışa sebep olmayacaktır. Böylece, fosil yakıtları yerine bu tür biyo kaynaklı materyallerin kullanımıyla sera gazı emisyonlarına katkıda bulunmayacaktır. Ayrıca, hidrojen gazının büyük işletmelerde biyokütleden elde edilmesi sırasında oluşan karbondioksitin tecriti de mümkün olabileceğinden bu tür bir proses sadece karbondioksit nötr olmakla kalmayacak, atmosfere salınan karbondioksit miktarı önemli ölçüde azalacaktır. Enerji bitkisi lignosellülozik biyoküteller fazla su gerektirmeden hızla büyüdüklerinden ve genetik modifikasyonlarla selüloz ve hemiselüloz içerikleri zenginleştirilebildiğinden iyi bir sürdürülebilir enerji kaynağı olarak düşünülebilir.



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Gazlaştırma ile ilgili yapılan çalışmalar

Moustafa ve arkadaşları (2015) biyokütlenin katalitik gazlaştırılmasıyla hidrojen açısından zengin gaz üretimi için deneyler yapmışlardır. Biyokütle kaynağı olarak pamuk sapları, mısır sapları ve pirinç samanı kullanılmıştır. Marn kili, kalsiyum hidroksit, dolomiti katalizör olarak kullanılmıştır. Çalışma sıcaklığı 700-850°C deney süresi 45-120 dk olarak belirlenmiştir. Kalsiyum hidroksit katalizörü varlığında pamuk saplarının gazlaştırılmasında ürün olarak yüksek oranda H₂ ve CO elde edilmiştir.

Tian ve arkadaşları (2009) ise sulu faz reformlama işlemi ile selülozun hidrojene doğrudan dönüşümü üzerine çalışmışlardır. Katalizör olarak Pt/C kullanmışlardır. Selülozu verimli şekilde sulu faz reformlama işlemiyle hidrojen gazına dönüştürmüşlerdir. Selülozun glikoza göre daha verimli bir şekilde hidrojen gazı eldesi için kullanılabileceği önerilmiştir.

Zhang (2015) ve arkadaşları ise ıslak biyokütleden hidrojen zengin gaz üretimi için deneyler yapmışlardır. Bu çalışma biyokütlenin buhar gazlaştırılmasıyla hidrojen üretimi incelenmiştir. Katalizör olarak CaO/MgO kullanılmıştır. Biyokütle kaynağı olarak Ficus Lacor bitkisi kullanılmıştır. Sabit yataklı bir sistemde yapılan buhar, ıslak biyokütlenin gazlaştırması için kullanılmıştır. 450 ile 950°C arasında sıcaklıkta deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda hidrojen verimi oldukça yüksek bulunmuştur.

Marco ve arkadaşları (2015) ise char katalitik aktivitesi, char bileşiminin ve biyokütle gazlaştırması üzerine çalışmışlardır. Biyokütle olarak kavak ağacı kullanılmıştır. Kavak ağacı numunesi 550 ile 920°C arasında reaktör içinde buhar ve CO₂ eşliğinde gazlaştırıldıktan sonra gaz ürünlerin yüzde bileşimi bulunmuştur.

Smit ve arkadaşları (2015) ise biyokütlenin süperkritik su ile gazlaştırılması üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada Gibbs serbest enerjisi minimizasyonu için ek kısıtlamaların belirlenmesi amaçlamışlardır.

Hidetoshi ve arkadaşları (2015) karbonat tuzu ve Ni / Al₂O₃ katalizörlü biyokütle atıklarından biyogaz eldesi üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada reaktörün içine çubuk, gazete, talaş ve talaş karakterinde maddeler doldurulmuştur. Nikel tuzuyla 900°C’de H₂ ve CO gazları elde edilmiştir.

Foscolo ve arkadaşları (2015) H₂ gazı eldesi için buhar gazlaştırması ve verimi artırabilmek için 3 farklı seramik filtre denemişlerdir. Deney sırasında sıcaklık 800°C ile 815°C arasında tutulmuştur. Gazlar analiz edilmiş ve elde edilen gazların yüzdeleri belirlenmiştir. Bu yüzdelere göre de verimi artıran seramik filtre belirlemiştir.

Wang ve arkadaşları (2014) CO₂ ile biyokütle gazlaştırma üzerine çalışmışlardır. Çalışmada gazlaştırma ajanı olarak CO₂ kullanılmıştır. Bu yöntemde CO₂ ile akışkanlaştırılmış biyokütle kullanılmıştır. Gazın yüzde bileşimi incelenmiştir.

De Lasa ve arkadaşlarıysa (2014) biyokütlenin buharla gazlaştırmasına Ni katalizörler ve La₂O₃ etkisini incelemiştir. Bu çalışmada Nikel katalizör kullanılarak hidrojen gazının verimini artırılması öngörülmüştür. Çeşitli oranlarda kullanılan katalizör ile hidrojen gazı eldesinin verimi artırılmıştır.

Sugito ve arkadaşları (2006) süperkritik su içinde nikel katalizörleri ile ligninin gazlaştırmasıyla hidrojen üretimi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada katalizör olarak Ni/MgO kullanılmıştır. Sıcaklık 500°C ile 700°C arasında tutulmuştur. 8 saat boyunca işleme devam edilmiştir. Elde edilen gazın içeriği incelenmiştir ve hidrojen gazı üretimi için başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Hasanoğlu ve arkadaşları (2016) sıvı faz reformlama yöntemini kullanarak sorgum biyokütlesinden hidrojen gazı eldesi üzerine çalışmışlardır. Deneylerde katalizör olarak Raney-Ni, Pt, Ru, Pd katalizörleri kullanılmıştır. En iyi hidrojen verimi Raney-Ni katalizörü ile elde etmişlerdir.

Meryemoğlu ve arkadaşları (2009) biyokütle kaynağı olarak buğday samanı kullanmış ve sıvı faz reformlama tekniği ile gazlaştırma yapmışlardır.

Karbon katkılı Platin, Rutenyum ve Paladyum katalizörler kullanılmış ve hidrojen verimi sırası $Pt > Ru > Pd$ şeklinde olmuştur.

Meryemoğlu ve arkadaşları (2013) biyokütle kaynağı olarak kenaf kullanmışlardır. Biyokütle hidralizasyonu kritik sıcaklık altında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık 250°C ile 300°C arasında arttıkça biyokütle materyallerinin yağı ve gaz verimi artış göstermiştir. 350°C sıcaklıkta ise petrol ürünlerinde artış gözlemlenirken gaz içeriğinde ise azalmalar görülmüştür.

Meryemoğlu ve arkadaşları (2013) sıvı faz reformlama tekniğini kullanarak sorgum biyokütlesini gazlaştırmışlar ve hidrojen verimini incelemişlerdir. Deneysel sonuçlarında sıcaklığın artışıyla beraber hidrojen gazının da artış gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

Meryemoğlu ve arkadaşları (2014) aktif karbonu elekten geçirerek Pt katalizörü destelemişlerdir. Biyokütle olarak glikoz kullanmışlardır. Pt katalizörünün desteklenen daha küçük boyutlu aktif karbon daha yüksek aktivite ve hidrojen verimi göstermiştir.

Meryemoğlu ve arkadaşları (2016) kenaf biyokütlesini sıvı faz reformlama tekniği ile gazlaştırmışlardır. Katalizör olarak karbon destekli Pt kullanmışlardır. Deneylelerinin sonucu olarak hidrojen veriminde artış gözlemlemişlerdir.

Meryemoğlu ve arkadaşları (2012) Kenaf bitkisinin sıvı faz reformlama tekniği ile gazlaştırılmasını buğday samanınıninkine karşılaştırmışlardır. Kenaf bitkisinin gazlaştırma sonuçlarının buğday samanınıninkine göre daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.

Irmak ve arkadaşları (2010) kenaf bitkisinin sıvı faz reformlama yöntemiyle doğrudan gazlaştırma yöntemiyle hidrojen gazı eldesi üzerine çalışmışlardır. Katalizör olarak karbon destekli %5 platin katalizörü kullanılmıştır.

Yao ve arkadaşları (2016) biochar biyokütlesi kullanarak hidrojen gazı sentezi üzerine çalışmışlardır. Katalizör olarak aktif karbon destekli ni katalizörü kullanmışlardır. En iyi verimi 800°C de elde etmişlerdir. %92 oranında hidrojen gazı elde etmişlerdir.

Huang ve arkadaşları (2015) biyokütle olarak char kullanmışlar ve katalizör olarak ise Fe_2O_3 ve NiO katalizörlerini karşılaştırmışlardır. En iyi hidrojen verimini NiO katalizöründe olduğunu söylemişlerdir. Hidrojen veriminde Fe_2O_3 katalizörü yüksek sıcaklıklarda ($1000^{\circ}C$) veriminin düştüğünü bulmuşlardır.

Di Carlo ve arkadaşları (2015) biyokütle olarak tar kullanmışlardır. Katalizör olarak geliştirdikleri Ni/mayenit kullanmışlardır. Sıcaklık olarak $700^{\circ}C$ - $750^{\circ}C$ - $800^{\circ}C$ arasından $800^{\circ}C$ sıcaklıkta en yüksek hidrojen verimini elde etmişlerdir.

Zhang ve arkadaşları (2016) buhar gazlaştırması kullanarak biyokütleden gaz eldesi yöntemini denemişlerdir. Yatak malzemesi olarak silis kumu kullanılmış ayrıca sıcaklık $700^{\circ}C$ ile $800^{\circ}C$ arasında tutulmuştur. Daha sonra oluşan gazın analizi yapılmıştır.

Pala ve arkadaşları (2016) atık gıda kullanarak biyokütleden gazlaştırma yoluna gitmişlerdir. Gazlaştırma sıcaklığı, buhardan biyokütle oranına ve değişim reaksiyonuna gibi önemli parametrelerin etkisini incelemişlerdir.

Adeyemi ve arkadaşları (2016) kentucky kömürü ve odunsu biyokütle kullanarak gazlaştırma deneyleri yapmışlardır. Yapmış oldukları deneyler sonucunda gaz verimini ve SEM analizleri yapılmıştır.

İsmail ve arkadaşları gaz giderme gaz yıkayıcı yüksek sıcaklık hava gazlaştırma (HTAG) yöntemini kullanarak biyokütleden gaz elde etmişlerdir. Gazlaşma sıcaklığı ve eşdeğerlik oranının (ER) gaz üretimi ve katran verimi üzerindeki etkisi incelemişlerdir.

Pauls ve arkadaşları (2016) hava ve buhar varlığında çam talaşının gazlaştırılması üzerine çalışmışlardır. Sıcaklık bağımlı piroliz modeli, güncellenmiş bir hidrodinamik model, daha kapsamlı gazlaştırma kinetiği katran oluşumu ve reaksiyon kinetiği gibi konularda araştırmalar yapmışlardır. Bu çalışmalar sonucunda ASPEN PLUS tabanlı model geliştirmişler ve bu modelin H_2 , CO, CO_2 ve CH_4 bileşimini makul bir doğrulukla öngördüğünü söylemişlerdir.

Esfahani ve arkadaşları (2016) polimerik atıklarla karışan kalıntı biyokütleden hidrojen zengin gaz eldesi üzerine çalışmışlardır. Maksimum hidrojen verimi $284,1 \text{ g H}_2 \text{ kg}^{-1}$ olan yüksek kaliteli sentetik gaz üretimi ile sonuçlanmıştır. Hammadde ve karbon dönüşüm etkinliği (CCE)% 92,4 olarak bulunmuşlardır.

Pacioni ve arkadaşları (2016) Brezilya tarımsal endüstrisindeki üç artığın buhar gazlaştırma potansiyelini (meyve ezmesi, harcanmış kahve çekirdekleri, testere talaşı) 650°C ile 850°C arasındaki sıcaklıklarda reaksiyon kinetikleri ve sentetik gaz üretimini incelemiştir.

Zhang ve arkadaşları (2016) sabit bir yatakta kömür ve biyokütlenin eş gazlaştırılmasını incelemiştir. Aynı ayrı ve birlikte karıştırılarak gazlaştırılma yapılmış bunun sonucunda birlikte gazlaştırılmanın daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Ayrıca sonuçlarının, bio-char yatakta daha iyi katran kırma performansı olduğunu söylemişlerdir.

Schneider ve arkadaşları (2016) Geniş çaplı partikül çaplarında odunsu biyokütle ile gazlaştırma deneyleri yapmışlardır. Elektrikle ısıtılan gazlaştırıcıda 950°C ile 1100°C sıcaklık uygulanmıştır. Yüksek gaz verimlilikleri sadece 1100°C sıcaklıklarda ve 0,2 mm çapında elde etmişlerdir.



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Bu çalışmada lignoselülozik materyal olarak 2 gram (kuru bazda) kenaf bitkisi kullanılmıştır. Katalizör olarak kenaf miktarının %1'i kadar Rutenyum, Raney-Ni, Paladyum, Platin, Kalsiyum oksit, Demir oksit (Fe^{2+} ve Fe^{+3}), Sodyum karbonat, Kalsiyum karbonat, Rutenyum tri klorür kullanılmıştır. Çözücü olarak ksilen, tetrahidrofur, metanol ve atık su (efes pilsen fabrikasından alınmıştır.) kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Gazlaştırma

Çalışmada kullanılan kenaf bitkisi küçük parçalar halinde parçalayıcıda (blendarda) öğütülmüştür. Kenafın kül, nem % C, H, N vb. içerikleri belirlenmiştir (Çizelge 2.1). Öğütülmüş ve toz haline getirilmiş kenaf bitkisinden 2,16 gram alınarak 100 ml hacimli Parr 4590 model mikro (bench tipi) reaktör (Şekil 3.1) içinde farklı sıcaklık (250-275-300°C) ve basınçta (100-3000 psi) gazlaştırılmıştır. Deneysel çalışmada planlanan miktarda (2,16 gram) kenaf ve (0, 6, 12, 25, 50, 75 ml) su (katalizörlü deneylerde katalizör) reaktöre konulmuştur. Reaktörün üst kısmına grafit gasket yerleştirilmiştir ardından manometreli, karıştırıcı ve valfli kapak kısmı reaktörün üstüne yerleştirilerek vidalı split ring ile sabitleştirilmiştir. Reaktör ısıtıcının içerisine yerleştirildikten sonra ısı çifti (termocouple) kapak kısmındaki yuvasına daldırılmıştır. Reaktör içindeki havanın minimize edilmesi için reaktör Ar gazı basılıp boşaltılmıştır. Deney sıcaklığı oda sıcaklığından başlayarak istenen sıcaklığa kadar (250-275-300°C) yükseltilmiş ve karışım deney süresince (60 dakika) 1000 rpm hızla karıştırılmıştır. İstenilen sıcaklığa ulaşıktan sonra deneyin başladığı kabul edilmiştir. Belirlenen deney süresi sonunda reaktör suyun içine daldırılarak oda koşullarına kadar hızlıca soğuması sağlanmıştır. Reaktörün suya daldırılması ile tepkimenin sona erdiği kabul edilmiştir. Çalışmada başlıca

olarak Rutenyum, Raney-Ni, Paladyum, Platin, Kalsiyum oksit, Demir oksit (Fe^{2+} ve Fe^{+3}), Sodyum karbonat, Kalsiyum karbonat, Rutenyum tri klorür katalizörleri kullanılmış olup bu katalizörlerin gazlaştırma verimleri incelenmiştir.

Çizelge 2.1. Kenafın nem, kül ve CHN içerikleri

	% Nem	% Kül	% C	% H	% N	% O*
Kenaf	10,40	3,12	48,60	5,68	0,13	41,34

*Oksijen (O) farktan hesaplandı.



Şekil 3.1. Gazlaştırmada kullanılmış yüksek basınç reaktörü

3.2.2. Gaz Analizi

Gazlaştırma deneylerinde elde edilen gazların miktarları açık ucu su dolu kaba batırılmış olarak, diğer ucu kapalı ancak gaz örneği alabilmek için uygun septumlu girişi olan suyla doldurulmuş cam boru içerisinde toplanarak belirlenmiştir. Ardından tıght şırınga aracılığıyla alınan gazlar GC'ye enjekte edilmiş içerikleri bulunmuştur. Analizlerde Supelco marka Carboxen 1010 PLOT FUSED SILICA kapiler kolonun (30 m uzunluk, 0,32 mm iç çap) kullanılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak argon (Ar) ve Helyum (He) gazlar kullanılmıştır. Gaz analizleri TCD dedektörü ile saptanmış olduğundan, özellikle hidrojen gazına ait sinyalin iyi gözlenebilmesi için bu iki farklı gaz taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Analize başlamadan önce gaz standardı karışımı (H_2 , CO, CH_4 , CO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 ve C_2H_6) cihaza enjekte edilmiş ve her bir gazın alıkonma süreleri saptanmıştır. Daha sonra ise gazlaştırma deneylerinden elde edilen gaz örnekleri cihaza enjekte edilmiş ve analizleri yapılmıştır. Kullanılmış gaz standardı karışımının hacimce % içerikleri aşağıdaki gibidir: H_2 (%47,4), CO (%16,0), CH_4 (%4,9), CO_2 (%22,0), C_2H_2 (%1,8), C_2H_4 (%4,0) ve C_2H_6 (%3,9).

3.2.3. Sıvı analizi

Hidroliz ve gazlaştırma deneyleri bittikten sonra sulu fazın toplam organik karbon içeriği (TOC) Tekmar-Dohrmann Apollo 9000 analizörü ile saptanmıştır. Deney sonrası alınan sulu çözeltiler gözenek çapı 0,2 mm olan filtreden geçirilmiştir. Uygulamada 10 mL sulu örnek kullanılmıştır. Analiz işleminde örnek önce 900°C'de platin katalizör üzerinde yakılır ve oluşan karbondioksit, taşıyıcı gaz olarak kullanılan saf oksijen ile nondispersive infrared (NDIR) dedektöre sürüklenir. Kalibrasyon eğrisi potasyum hidrojen fitalatın standart çözeltileri (5-200 ppm C içerecek şekilde) kullanılarak hazırlanmıştır.

3.2.4. FTIR analizleri

Kenafın gazlaştırma öncesi ve sonrası yapıda meydana gelen değişiklikleri belirlemek ve bu yapılardaki fonksiyonel gruplardaki değişiklikleri irdelemek için örneklerin Thermo Scientific Nicolet iS10 FTIR Spectrometer cihazı ile 650-4000 cm^{-1} tarama aralığında ATR (attenuated total reflectance) tekniği ile infrared spektrumları alınarak incelemeler yapılmıştır.

3.2.5. GC/MS Analizleri

Gazlaştırma sürecinin ardından oluşan çözeltilerde ligninin bozunması sonucunda açığa çıkan ürünler GC-MS ile saptanmıştır. Bu sebeple gazlaştırma deneylerinden elde edilen tüm çözelti dietil eter veya diklormetan ile ekstrakte edildikten sonra Na_2SO_4 kolonundan geçirilmiştir. Ekstrakt deriştirildikten sonra Thermo Finnigan GC-MS ile Thermo TR-5MS kapiler kolon (60 m x 0.25 mm ID x 0.25 μm) kullanılarak analiz edilmiştir. Yapı tanımlamalarında NIST 2002 “mass spectral library” kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Biyokütle Su Oranının Gazlaştırma ve Hidrojen Verimine Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde öğütülmüş kenaf bitkisi farklı miktarlarda su ile karıştırılarak katalizör kullanılmadan 250°C sabit sıcaklıkta gazlaştırılarak toplam gaz ve hidrojen verimi incelendi. Bütün gazlaştırma deneylerinde kuru külsüz bazda 2 gram kenaf bitkisi kullanıldı. Öğütülmüş kenaf örneği reaktöre eklendikten sonra hem susuz hem de farklı miktarlarda (3, 6, 9, 12, 20, 25, 50, 75 ml) su eklenerek gazlaştırma deneyleri yapıldı. Bu deneylerden elde edilen gaz ürünlerin kompozisyonu Çizelge 4,1'de verilmiştir. Suyun kullanılmadığı kenafın susuz ortamda gazlaştırılmasından elde edilen toplam gaz miktarı 215 ml'dir. Bu koşullarda en fazla oluşan gaz CO₂ (%63,1) ve CO (%33,1) gazıdır. Hidrojenin yüzdesi (%2,0) oldukça azdır. Suyun kullanılmasıyla birlikte hem toplam gaz miktarında hem de hidrojen miktarında önemli oranda artış gözlenmiştir. Su miktarının artırılmasıyla birlikte toplam gaz miktarında ve hidrojen yüzdesinde ciddi artış gözlenmiştir. En fazla toplam gaz oluşumu (310 ml) 12 ml suyun kullanıldığı deneylerden elde edilirken en yüksek hidrojen yüzdesi (%29,6) ise 20,0 ml suyun kullanıldığı deneylerden elde edilmiştir. 12 ml su kullanıldığında toplam 310 ml gaz oluşmakta ve bu gazın %25,8'i hidrojen iken, 20 ml su kullanıldığında 246,3 ml toplam gaz oluşmakta ve bu gazın %29,6'ı hidrojen içermektedir. Toplam gaz miktarı ve hidrojen yüzdeleri birlikte değerlendirildiğinde en fazla hidrojen 12 ml suyun kullanıldığı deneylerden elde edilmiştir.

Su miktarının daha fazla artırılması sonucu hem toplam gaz miktarında hem de hidrojen veriminde ciddi azalma söz konusudur (Çizelge 4.1). Genel olarak suyun kullanıldığı deneylerde CO gazının yüzdesi azalmıştır. Özellikle 12 ml su ortamında düşük yüzdelerde (%14,9) CO ve yüksek oranda hidrojen (%25,8) oluşması, CO'nin su-gaz tepkimesi ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$) sonucu hidrojen oluşumuna katkıda bulunduğunu gösteriyor.

Çizelge 4.1. 250°C sabit sıcaklıkta kenafın farklı miktarlarda su ile katalizörsüz ortamda gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünlerin dağılımı

Su (ml)	Basınç (bar)	Toplam gaz (ml)	Gaz kompozisyonu (%)			
			H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
0	6,9	215,0±3,2	2,0±0,7	33,1±1,3	1,7±0,2	63,1±0,3
6	24,1	295,0±0,1	19,7±2,2	17,2±0,1	5,5±0,1	57,2±0,7
12	27,6	310,0±2,5	25,8±1,3	14,9±0,3	3,8±0,9	60,6±0,7
20	29,5	246,3±12,0	29,6±2,9	10,6±0,2	2,3±0,7	57,3±2,8
25	31,0	145,0±1,4	2,8±0,4	13,6±2,3	0,2±0,1	83,5±1,9
50	35,9	79,0±1,4	5,4±3,5	15,7±0,6	0,3±0,1	78,6±4,2
75	37,9	48,5±9,2	4,1±0,2	27,7±2,6	0,3±0,1	68,0±2,4

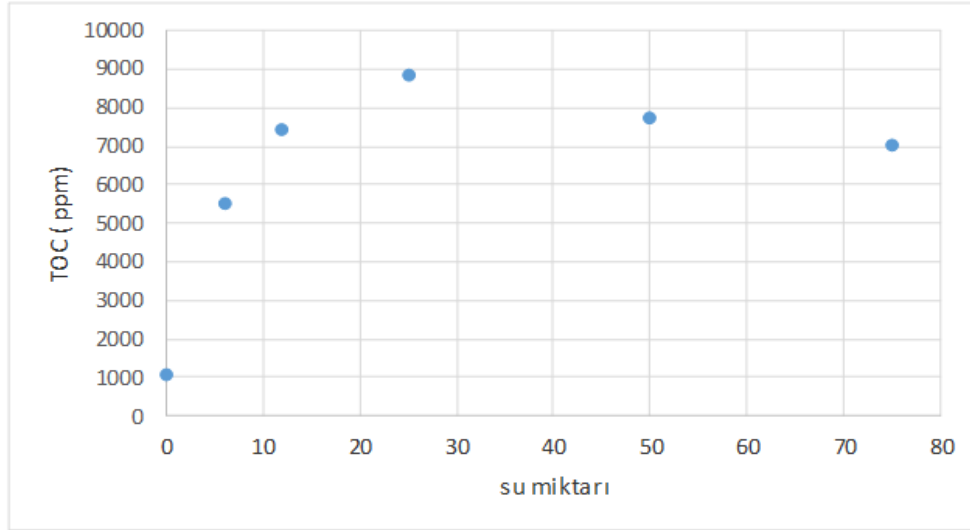
12 ml suyun kullanıldığı deneylerde daha fazla hidrojenin oluşması bu koşullarda yapılan gazlaştırma prosesinde organik yapıdan hidrojen bağ kopma (dehidrojenasyon/hidrojenoliz) tepkimlerinin daha fazla gerçekleştiğini gösteriyor. Ayrıca 12 ml suyun kullanıldığı deneyde diğer biyokütle su oranı ile yapılan deneylerden daha az CO₂ ve yüksek oranda H₂ oluşumu dehidrojenasyon tepkimelerinin yanı sıra yapıdaki O–H ve C–H bağ kopmaları, C–C bağ kopmalarından daha kolay gerçekleştiğini gösteriyor. Farklı su miktarları ile yapılan reformlama proseslerinde ürün dağılımı ve tepkime mekanizmasını etkileyen başlıca faktörlerden birisi sistemdeki suyun buhar-sıvı faz davranışı ve sistemin basıncı ile ilgilidir. Elde edilen ürünlerin miktarının ve içeriklerini etkileyen faktörlerden birisi tepkime ortamıdır. Gazlaştırma deneyleri “batch” tipi reaktörde oda koşullarından başlayarak istenen sıcaklığa kadar 4°C/dk hızla ısıtılarak yapılmıştır. Sıcaklık basınç ilişkisi incelendiğinde sıcaklık yaklaşık 160°C'nin üzerine çıktıktan sonra reaktörün basıncı 6,9 bar'ın üzerine çıkmıştır. Prosesin başlangıcından sıcaklık 160°C'ye ulaşmaya kadar ortam daha çok sıvı faz iken daha yüksek sıcaklıklarda ise reaktör içerisinde buhar faz etkin olmaktadır. Dolayısıyla 160°C'nin altında gerçekleşen tepkimeler başlıca olarak sulu fazda

gerçekleşen tepkimeleridir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise sıcaklığın artmasıyla birlikte sistemin basını da artmıştır ve prosesteki tepkimeler daha çok buhar fazında gerçekleşmiştir.

Su, gazlaştırma proseslerinde hem çözücü hem reaktan (su-gaz tepkimesi sonucu CO ile tepkimeye girerek CO₂ ve H₂ oluşturur) hem de yan ürün olarak tepkime mekanizmasını etkilemektedir. Suyun kimyasal ve fiziksel özellikleri (dielektrik sabiti, yoğunluğu, viskozitesi, vb) ve organik maddeleri çözme gücü sıcaklık ve basınç değişimi ile birlikte değişmektedir. Buhar fazındaki suyun viskozitesi sıvı haldeki sudan daha düşüktür ve difüzyon katsayısı daha yüksektir. Proses oda sıcaklığından başlayarak 250°C sıcaklığa kadar ısıtıldığı için daha düşük sıcaklıklarda hem çözünme hem de daha zayıf bağların kopmasıyla birlikte gazlaşma tepkimelerinin gerçekleştiği düşünülebilir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise içerisinde organik madde çözünmüş olan sulu çözelti bir taraftan buhar fazına geçerken, diğer taraftan suda çözünmüş lignoselülozik türevli organik maddeler ve daha zor çözünen ve lignin içeriği daha zengin olan katı biyokütle daha fazla gaz ürünleri oluşturmak üzere parçalanır. Genel olarak gaz-gaz ve gaz-katı tepkimeleri, sıvı-sıvı ve sıvı-katı tepkimelerinden daha hızlı gerçekleşir. 12 ml suyun kullanıldığı deneylerde büyük olasılıkla gaz-gaz ve gaz-katı tepkimeleri daha etkin gerçekleşmekte ve daha yüksek oranda suyun kullanıldığı deneylerden daha verimli olmaktadır. Daha yüksek oranda su (25-75 ml) kullanıldığı zaman sistemin basıncı da artmaktadır. Sıcaklık 250°C'ye ulaştığı zaman gözlenen en yüksek basınç değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge 4.1'den de görüldüğü gibi en düşük basınç değeri (6,9 bar) susuz kenafın gazlaştırılması prosesinde gözlenirken, en yüksek basınç (37,9 bar) 75 ml suyun kullanıldığı gazlaştırma prosesinde gözlenmiştir. 250°C sıcaklıktaki bu basınç değerleri (6,9-37,9 bar) gazlaştırma tepkimelerinin buhar fazında olduğunu göstermektedir. Deneylerde kullanılan kenaf bitkisinin kül içeriği %3,12'dir. Bilindiği gibi kül içerisindeki çeşitli metal bileşikleri proses sırasında katalizör görevi görmektedir. Yüksek basınçtan dolayı oluşan aşırı buhar yoğunluğu katalizör görevi görebilecek çeşitli

metallerin yüzeyinde aşırı doygunluk oluşturmakta organik maddelerin katalizörle etkin bir şekilde etkileşime olasılığını azalmakta ve buna bağlı olarak gaz ürünlere dönüşüm yüksek basınçta daha az gerçekleşmektedir. Su moleküllerinin, ara ve son ürünlerin yüzeyine adsorpsiyonu ve desorpsiyonu kritik öneme sahiptir. Büyük olasılıkla daha yüksek basıncın olduğu deneylerde desorpsiyon hızı daha yavaş gerçekleşmiştir.

Gazlaştırma deneylerinden sonra kalan sulu çözeltinin toplam organik karbon içeriğine ait sonuçlar Şekil 4.1’de verilmiştir. Sulu çözeltide gazlaşmadan kalan en fazla karbon (8880 ppm C) 25 ml suyun kullanıldığı deneylerden elde edilmiştir. Deneylerde kullanılan su miktarının artırılmasıyla birlikte sulu çözeltideki toplam organik miktarda azalma söz konusudur. Sulu çözeltideki karbon değerleri hem biyokütlenin çözünme etkinliğini hem de çözünen organik maddelerin gazlaşmasının etkinliğini gösteriyor.

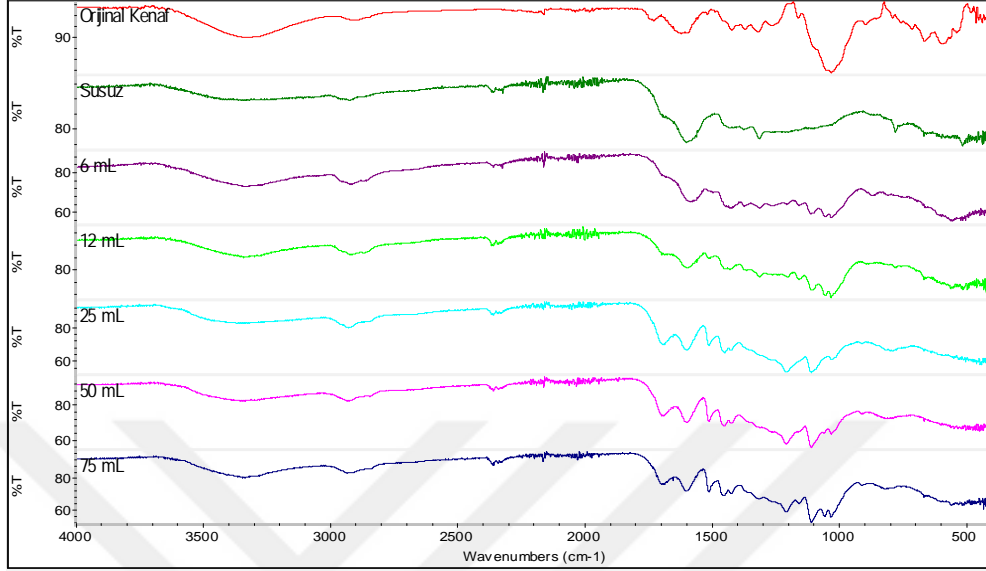


Şekil 4.1. 250°C sabit sıcaklıkta kenafın farklı miktarlarda su ile katalizörsüz ortamda gazlaştırılmasından elde edilen sulu çözeltinin toplam organik karbon içeriği

Gazlaştırma deneylerinden önce ve sonra biyokütle örneklerinin Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ile spektrumları alınmıştır. Gazlaştırma işleminin daha iyi anlaşılması açısından biyokütlenin yapısında meydana gelen kimyasal değişimlerin kalitatif analizi yapılmıştır. İşlem görmemiş orijinal kenafa ait FTIR spektrumu Şekil 4.2’de verilmiştir. Orijinal kenafın infrared spektrumu incelendiğinde $3340-3350\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen geniş ve şiddetli band O-H titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu band selüloz matriksinde tekrarlayan birimler arasında hidrojen bağlarıyla bir arada bulunan O-H gruplarına aittir. $2890-2920\text{ cm}^{-1}$ arasındaki band C-H gerilmelerine aittir. 1720 cm^{-1} ’de görülen band hemiselüloz yapısındaki karbonil grubuna ait gerilmelerden kaynaklanmaktadır (Sun ve ark., 2002). $1600-1650\text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen bandlar C=O fonksiyonel grubuna aittir. Bu bandın 1700 cm^{-1} ’lerden daha düşük bölgede yer alması yapının su absorplamış olmasından kaynaklanmaktadır (Sun ve ark., 2004; Buranov ve Mazza, 2010). $1500-1514\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen zayıf bandlar lignine aittir (Sun ve ark., 2004; Buranov ve Mazza, 2010). Selülozdaki C-H titreşimleri ve C-O-C glikozidik bandlarındaki antisimetrik titreşimler 1429 cm^{-1} ve 1161 cm^{-1} ’de görülmektedir. 1370 cm^{-1} ’de gözlenen pik selülozdaki C-H gerilmelerinden ileri gelmektedir (Corredor ve ark., 2008). $1160-1000\text{ cm}^{-1}$ ’deki ise C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Tipik ksilan hemiselüloz yapısına ait bandlar 1175 ve 1000 cm^{-1} arasında gözlenir ve C-O, C-C ve C-O-C bağlarına ait gerilme ve bükülme bandları 1040 cm^{-1} civarında yoğunlaşır (Sun ve ark., 2004; Buranov ve Mazza, 2010). 1109 cm^{-1} ’deki zayıf band selülozdaki glukoz halkalarının gerilmelerine aittir. 890 cm^{-1} civarındaki gözlenen band ise selülozdaki β -glikozidik bağlardan kaynaklanır (Sun ve ark., 1999 ; Corredor, 2008).

Gazlaştırma deneylerinden sonra kalan kenaf yapısında değişiklikler gözlenmektedir. Orijinal kenaf 1742 cm^{-1} ’de gözlenen bandın kayboluşu asetil, uranik ve ferulik ester gruplarına ait ester bağlarının hemiselüloz yapısından tamamen kırılmış olduğunu göstermektedir (Şekil 4.2). Bu bandın farklı miktarlarda su ile gazlaştırma işleminden sonra kaybolması hemiselüloz

yapısındaki ester bağlarının kırılması ile açıklanabilir (Corredor, 2008; Sene ve ark., 1994). 1510 cm^{-1} 'de görülen bandlar lignin yapısındaki guaiacyl halkasının aromatik C-O gerilmelerinin bir sonucudur (Pandey, 1999). 12-75 ml suyun kullanıldığı gazlaştırma deneylerinden sonra geriye kalan katıda bu bandların sinyali daha belirgin hale gelmiştir. Hem çözünme hem de gazlaşma işleminin yer aldığı bu proseste biyokütledeki selüloz ve hemiselüloz yapılarının hem hidrolizi hem de gazlaşması sonucu azalmasından kaynaklanıyor olmalıdır. Bir başka ifade ile biyokütle yapısındaki lignin zor hidroliz olduğundan ve gazlaştığından dolayı, yapıdaki selüloz ve hemiselülozun azalmasıyla birlikte yapının daha zengin lignin içeriği dolayısıyla lignine ait sinyalin şiddeti daha belirgin hale gelmiştir. 1460 cm^{-1} ve 1320 cm^{-1} civarında görülen bandlar ise lignindeki syringyl halkalarından kaynaklanan absorpsiyonları göstermektedir (Faix, 1992; Sun ve Tomkinson, 2004). Bu bandlar gazlaşma sonrası kalan kenaf örneklerinde belirgin değişikliklere uğramıştır. 1110 cm^{-1} ve 900 cm^{-1} 'de görülen bandlar sırasıyla kristalin ve amorf selülozlarının C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bütün gazlaştırma deneylerinde hemiselüloz yapısı ile ilgili C-O, C-C ve C-O-C bağlarına ait 1040 cm^{-1} 'deki gerilme ve bükülme bandları gazlaşma sırasında ciddi değişikliğe uğramıştır. Bu sonuçlar da hemiselülozun daha kolay hidroliz olduğunu ve gazlaştığını göstermektedir.



Şekil 4.2. Kenafın 250°C sabit sıcaklıkta farklı miktarlarda su ile katalizörsüz ortamda gazlaştırılmasından sonra kalan katının FTIR spektrumları

4.2. Farklı Katalizörün Gazlaştırma ve Hidrojen Verimine Etkisi

Suda çözünen ve çözünmeyen çeşitli katalizörlerin gazlaştırma ve hidrojen verimine etkisi incelendi. Katalizörlü deneyler 250°C sabit sıcaklıkta, 12 ml su ve 2 gram kenaf (kuru, külsüz bazda) kullanılarak yapıldı. Aktif karbon destekli Ru, Pt, Pd (Ru/C, Pt/C, Pd/C) gibi katalizörlerin yanı sıra Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , CaO, CaCO_3 , Raney Ni ve RuCl_3 gibi suda çözünen ve çözünmeyen katalizörleri kullanıldı. Deneylerde kullanılan katalizörlerin miktarı kenafın kuru külsüz bazdaki miktarının % 10 olacak şekilde kullanıldı. Elde edilen deney sonuçları Çizge 4.2’de verilmiştir. Katalizörün kullanılmadığı deneylerden elde edilen toplam gaz miktarı 310 ml (%25 hidrojen) iken katalizör kullanımıyla birlikte toplam gaz miktarı ve hidrojen yüzdesi ciddi oranda artmıştır. Katalizörlerin toplam gaz oluşumundaki etkinlik sıraları $\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{CaO} < \text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{CaCO}_3 < \text{Ru/C} < \text{RaneyNi} < \text{Pt/C} < \text{Pd/C} < \text{RuCl}_3$ şeklinde sıralanabilir. En fazla gaz (462,5 ml) RuCl_3 ’ün kullanıldığı deneylerden elde edilmiştir. Ayrıca en yüksek hidrojen yüzdesi (%44,5) yine RuCl_3 katalizörünün kullanıldığı deneylerden elde edilmiştir.

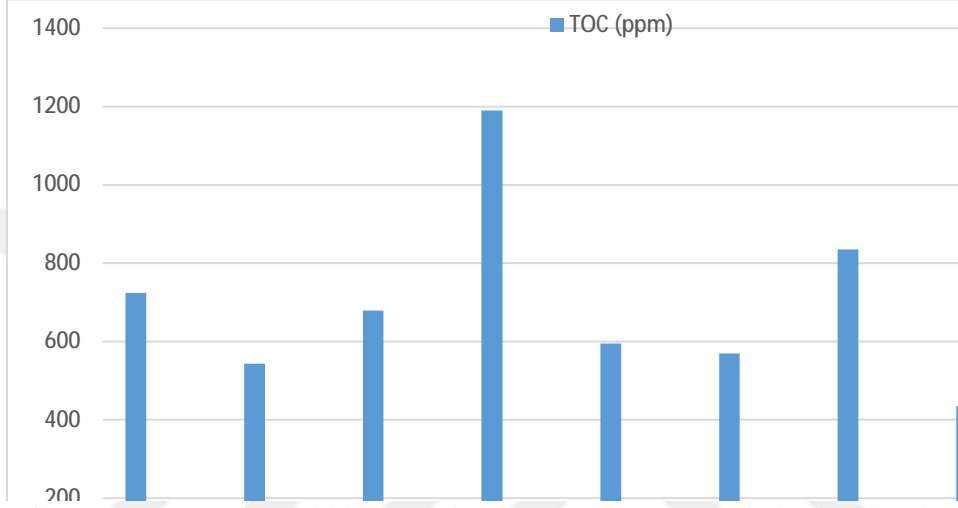
Çizelge 4.2. 250°C sabit sıcaklıkta kenafın 12 ml su ortamında farklı katalizörlerle gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünlerin dağılımı

Katalizör	Toplam Gaz Hacmi (ml)	Gaz kompozisyonu (%)				
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₂
-	310,0±2,5	25,8±1,3	14,9±0,6	3,8±0,9	60,6±0,7	0,4±0,1
Ru/C	352,6±16,2	38,5±4,8	9,5±0,7	3,9±0,8	47,7±3,6	0,3±0,1
Pt/C	377,5±17,7	37,5±1,2	10,7±0,3	3,9±0,5	47,7±0,5	0,3±0,0
Pd/C	410,0±27,8	34,9±2,8	17,9±1,1	3,9±0,5	42,9±2,4	0,3±0,0
Na ₂ CO ₃	317,5±24,8	26,9±2,8	14,6±0,5	4,0±0,7	54,3±2,6	0,3±0,0
Fe ₂ O ₃	295,0±7,1	27,4±4,7	11,9±1,5	4,3±0,6	56,2±2,7	0,3±0,0
CaO	315,0±21,2	28,5±0,7	11,8±0,4	4,2±1,5	55,4±1,1	0,2±0,1
CaCO ₃	340,0±28,3	29,4±3,5	11,7±1,3	4,6±0,4	54,1±1,8	0,3±0,0
RuCl ₃	462,5±20,2	44,5±0,7	8,6±1,6	4,8±0,1	42,0±2,1	0,2±0,0
Raney Ni	500,0±28,3	48,9±3,2	5,6±0,5	2,7±0,2	42,9±2,5	0,2±0,1
Raney Ni tanık	132,5±18,4	84,8±2,8	0,8±0,2	0,4±0,1	14,1±1,8	0,0±0,0

Raney Ni katalizörünün kullanıldığı deneyden elde edilen toplam gaz miktarı (500 ml) ve hidrojen yüzdesi (%48,9) en fazla gözükmetedir. Bu durum Raney Ni katalizörünün özel yapısından kaynaklanmaktadır. Bu katalizörün yapısında adsorplanmış durumda bulunan hidrojenler gazlaştırma deneylerinde ek hidrojen kaynağı olarak toplam gaz miktarını ve hidrojen yüzdesini arttırmaktadır. Adsorplanmış hidrojenin katkısı kenafın kullanılmadığı tanık deneyle belirlenmiştir (Çizelge 4.2). Oluşan gaz içerisindeki hidrojenin yüzdesi incelendiğinde katalizörlerin etkinlikleri RuCl₃> Ru/C>Pt/C> Pd/C>Raney Ni şeklinde sıralanabilir.

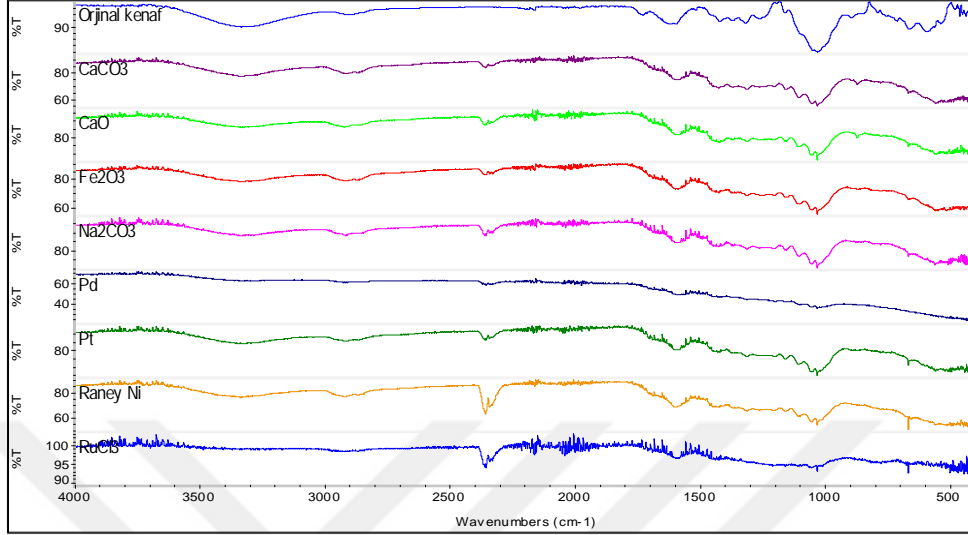
Gazlaştırma deneylerinden sonra sulu çözeltinin organik karbon içeriğine ait sonuçlar Şekil 4.3'te verilmiştir. En fazla organik karbon Na₂CO₃'ün (1190 ppm C) kullanıldığı deneylerde gözlenirken en az toplam organik karbon Raney Ni ve

RuCl₃'ün kullanıldığı deneylerde gözlenmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak Raney Ni (435 ppm C) ve RuCl₃ (450 ppm C) katalizörlerinin organik yapının parçalanmasında ve gaz ürünlere dönüşmesinde daha etkin olduğunu söyleyebiliriz.



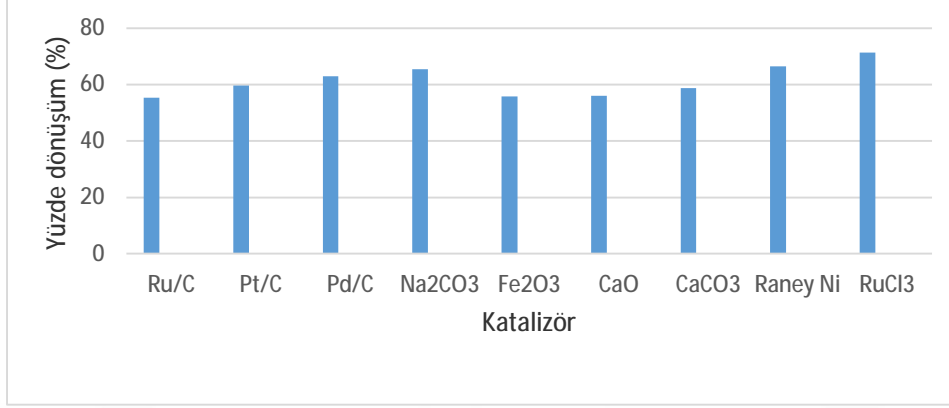
Şekil 4.3. 250°C sabit sıcaklıkta kenafın 12 ml su ortamında farklı katalizörlerle gazlaştırılmasından elde edilen sulu çözeltinin toplam organik karbon içeriği

Gazlaştırma deneylerinden sonra kalan kenafın yapısı incelendiğinde bazı değişikliklerin olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.4). 1429 cm⁻¹'deki C-H titreşimlerine ait sinyaller ve 1161 cm⁻¹'deki C-O-C glikozidik bandlarındaki antisimetrik titreşimler katalizör kullanımıyla birlikte azalmıştır. Özellikle Pd ve RuCl₃ kullanıldığı deneylerde bu azalmalar oldukça belirgindir. Benzer azalmalar 1370 cm⁻¹'deki C-H gerilmelerine ait sinyallerde de gözlenmiştir.



Şekil 4.4. Kenafın 250°C sabit sıcaklıkta farklı katalizörlerle gazlaştırılmasından sonra kalan katının FTIR spektrumları

250°C sabit sıcaklıkta farklı katalizörlerin kullanılmasıyla yapılan gazlaştırma deneylerinde kenaf dönüşümü incelendi. Sonuçlar Şekil 4,5'te verilmiştir. Yüzde dönüşüm sonuçları incelendiğinde en yüksek dönüşüm (%71,3) RuCl_3 katalizörünün kullanıldığı deneylerde gözlenmiştir. İkinci en fazla dönüşüm Raney-Ni (%66,5) ve Na_2CO_3 'ın kullanıldığı (%65,5) deneylerde gözlenmiştir. Özellikle RuCl_3 katalizörü ile yapılan deneylerde hem toplam gaz oluşumu hem de hidrojen veriminin oldukça fazla olması ve sudaki toplam organik miktarının düşük olması bu katalizörün biyokütle yapısının parçalanmasında oldukça etkin bir katalizör olduğunu gösteriyor.



Şekil 4.5. Kenafın 250°C sabit sıcaklıkta farklı katalizörlerle gazlaştırılmasından sonra yüzde dönüşüm sonuçları

4.3. Katalizör Varlığında (Ru/C) Optimum Biyokütle Su Oranlarının Belirlenmesi

Çalışmanın bu bölümünde aktif karbon destekli Ru katalizörü varlığında 250, 275 ve 300 °C sıcaklıklarda 0, 6, 12, 25, 50 ve 75 ml su kullanılarak gazlaştırma deneyleri yapıldı. Çalışmanın bu kısmındaki başlıca amaç farklı sıcaklıklarda en fazla hidrojen eldesi için uygun olan biyokütle su oranının belirlenmesidir.

250°C sabit sıcaklıkta gazlaştırma deneylerine ait sonuçlar Çizelge 4.3'te verilmiştir. Deney sonuçları incelendiğinde en yüksek toplam gaz oluşumu (352,6 ml) ve hidrojen yüzdesi (%38,5) 12 ml suyun kullanıldığı deneylerde gözlenmiştir. Ayrıca bu koşullarda yapılan deneylerde oluşan karbondioksit (%47,7) miktarı diğer biyokütle su oranlarından elde edilenden daha azdır. En fazla karbondioksit (%65,2) 25 ml suyun kullanıldığı deneylerde gözlenmiştir. Karbon monoksit yüzdeleri incelendiğinde en fazla karbon monoksidin (%31,2) suyun kullanılmadığı deneylerde oluştuğu görülmüştür. Suyun kullanılması ve miktarının artırılmasıyla birlikte CO yüzdesinde (%31 civarından %10'un altına düşmüştür) önemli oranda azalma gözlenmiştir (Çizelge 4.3). CO yüzdesindeki azalış bir taraftan su gaz tepkimesi sonucu hidrojene dönüşürken, diğer taraftan daha fazla karbondioksit

oluşumuna katkıda bulunmuştur. Metan yüzdesi incelendiğinde genel olarak metan oluşumunun %5'ten az olduğu gözlenmiştir. Asetilen miktarı bazı deneylerde çok az miktarlarda (<%0,4) oluşmaktadır.

Çizelge 4.3. 250°C sabit sıcaklıkta ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarlarda su ile gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünlerin dağılımı

Su (ml)	Toplam Gaz Hacmi (ml)	Gaz kompozisyonu (%)				
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₂
0	213,5±2,1	5,3±0,1	31,2±0,4	1,9±0,1	61,5±0,4	-
6	290,0±17,5	33,3±4,5	13,1±1,4	4,6±0,8	48,4±2,3	0,4±0,1
12	352,6±16,2	38,5±4,8	9,5±0,7	3,9±0,8	47,7±3,6	0,3±0,1
25	197,0±8,9	27,1±3,7	6,6±2,9	1,1±1,2	65,2±1,6	-
50	102,0±8,2	28,4±3,6	8,0±0,6	0,2±0,1	63,5±3,8	-
75	91,7±13,7	32,9±2,3	8,9±0,1	0,1±0,1	58,0±3,2	-

275 ve 300°C sıcaklıklarda yapılan deney sonuçlarına ait gaz ürün dağılımları sırasıyla Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'te verilmiştir. Bütün sıcaklıklarda (250, 275, 300°C) yapılan deneylerde en yüksek toplam gaz ve hidrojen 12 ml suyun kullanıldığı deneylerde gözlenmiştir. Sıcaklığı artırılması genel olarak CO ve CH₄ yüzdesinde çok fazla değişime neden olmamıştır. Sıcaklığın artırılmasıyla birlikte CO₂ yüzdesinde artış söz konusudur.

Çizelge 4.4. 275°C sabit sıcaklıkta ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarlarda su ile gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünlerin dağılımı

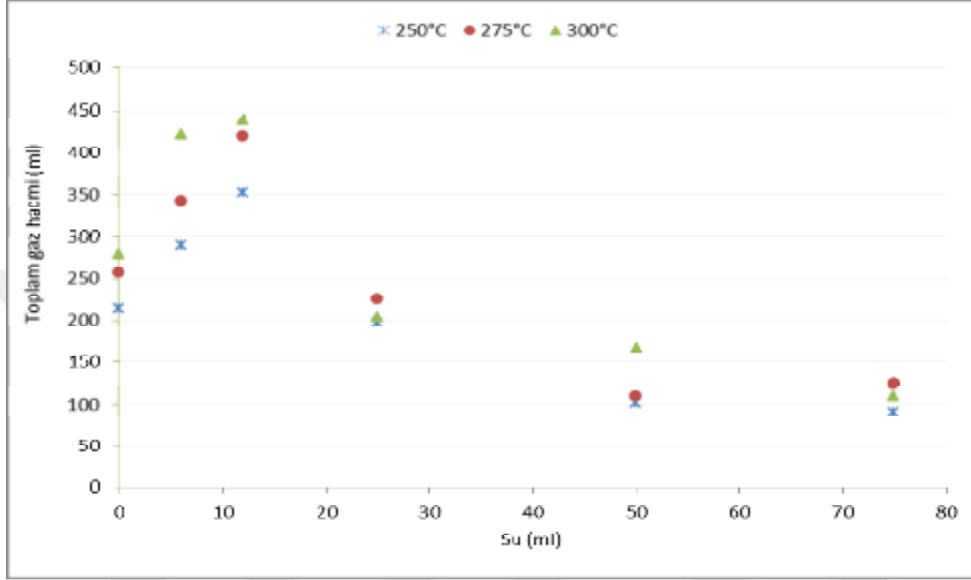
Su (ml)	Toplam Gaz Hacmi (ml)	Gaz kompozisyonu (%)				
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₂
0	257,5±20,3	8,7±0,8	26,4±1,3	4,3±0,6	60,3±2,8	0,3±0,1
6	342,5±17,7	25,9±4,7	13,9±0,9	4,7±0,6	55,1±3,8	0,4±0,0
12	420,0±42,4	36,6±1,5	8,8±0,6	4,9±1,7	49,5±2,6	0,3±0,1
25	225,0±7,0	15,9±0,6	9,4±0,8	1,3±0,1	73,4±1,7	0,1±0,0
50	110,0±5,0	17,7±0,8	12,3±0,7	0,3±0,1	71,9±0,3	0,1±0,0
75	125±3,9	15,6±0,9	9,7±0,5	0,3±0,1	74,3±0,7	0,1±0,0

Çizelge 4.5. 300°C sabit sıcaklıkta ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarlarda su ile gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünlerin dağılımı

Su miktarı (ml)	Toplam Gaz Hacmi (ml)	Gaz kompozisyonu (%)				
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₂
0	280,0±7,1	7,3±0,9	28,8±0,1	5,7±1,1	57,9±0,4	0,4±0,0
6	422,5±31,8	31,1±3,5	14,5±0,9	8,1±0,4	45,7±2,1	0,6±0,0
12	440,0±42,4	36,1±4,7	9,9±0,9	4,2±0,1	49,5±3,8	0,3±0,0
25	204,0±17,0	17,0±2,4	8,4±0,8	1,3±0,3	73,2±0,3	0,2±0,1
50	167,5±17,7	16,9±0,9	10,3±0,5	0,7±0,1	72,1±1,6	0,1±0,0
75	110,0±14,1	16,2±0,4	11,2±2,8	0,6±0,4	72,0±3,5	0,1±0,0

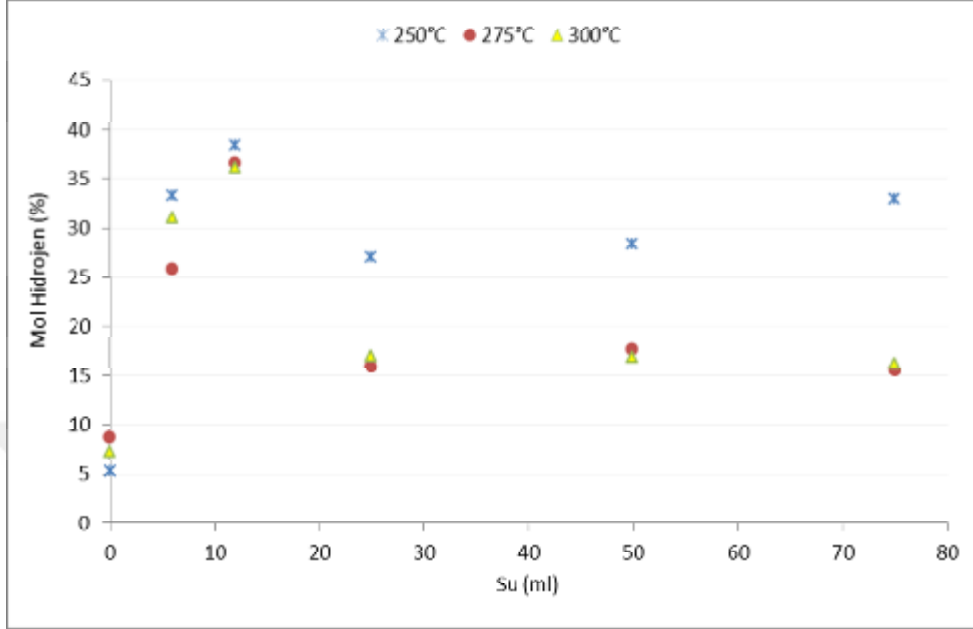
Farklı sıcaklık ve su miktarları ile yapılan deneylere ait toplam gaz miktarları Şekil 4.6'da özetlenmiştir. Bütün sıcaklıklarda en yüksek gaz 12 ml suyun kullanıldığı deneylerde gözlenmiştir. Su miktarının daha fazla artırılmasıyla birlikte toplam gaz miktarı ciddi oranda azalmıştır (Şekil 4.6). Hem katalizörlü hem de katalizörsüz deneylerde ve bütün sıcaklıklarda kenafın gazlaştırılmasında kullanılan su miktarı (bir başka ifade ile biyokütle su oranı) verimi ciddi olarak

etkilemiştir. Bütün deney koşullarında kuru külsüz bazda 1 gram kenafın maksimum oranda gazlaşması için uygun su miktarı 12 ml'dir.



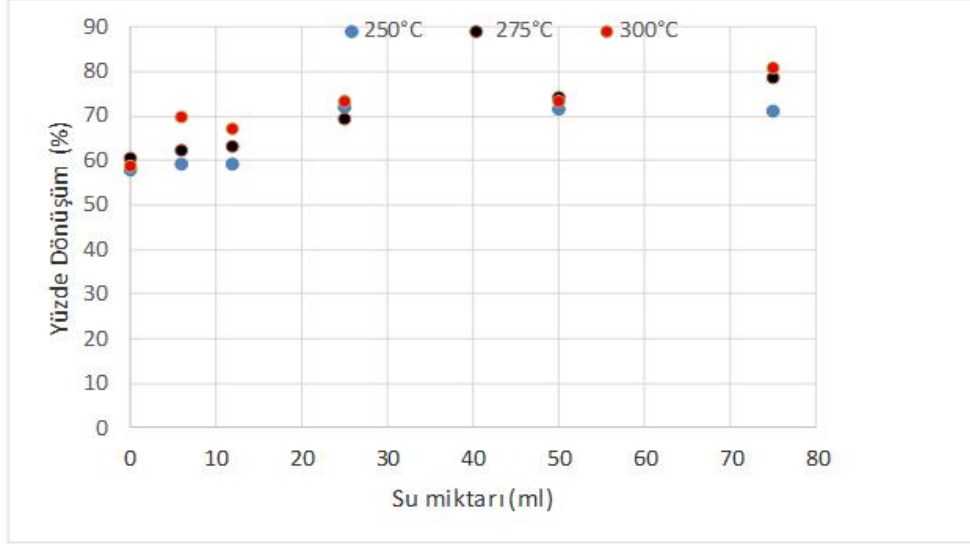
Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarlarda su ile gazlaştırılmasından elde edilen toplam gaz miktarı

Diğer taraftan en yüksek hidrojen verimi de yine 12 ml suyun kullanıldığı deneylerde gözlenmiştir (Şekil 4.7). Sıcaklık artışının hidrojen yüzdesini çok ciddi şekilde etkilemediği gözlenmiştir. 12 ml suyun kullanıldığı deneylerde sıcaklığın 250°C'den 300°C'ye çıkarılmasıyla birlikte toplam gaz miktarı 352 ml'den 440 ml'ye ciddi oranda artarken (Şekil 4.6), hidrojen yüzdesinde yaklaşık %2'lik bir azalma söz konusudur (Şekil 4.7).

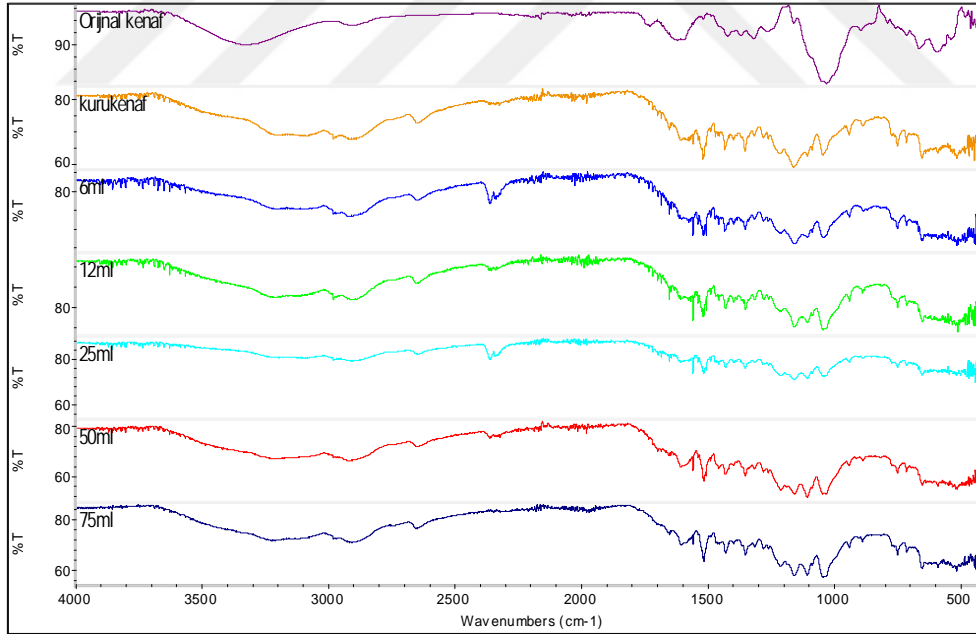


Şekil 4.7. Farklı sıcaklıklarda ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarlarda su ile gazlaştırılmasından elde edilen toplam gaz içerisindeki hidrojenin yüzde dağılımı

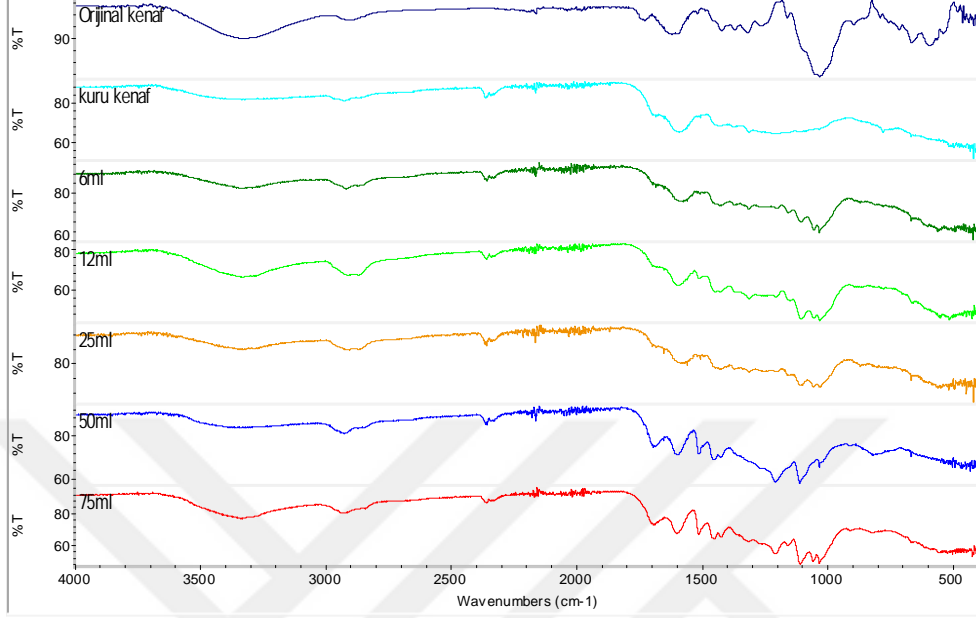
Farklı sıcaklık ve su miktarları ile yapılan deneylere ait yüzde dönüşüm sonuçları Şekil 4.8’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde su miktarının artırılmasıyla birlikte yüzde dönüşüm değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca sıcaklığın artırılmasıyla birlikte yüzde dönüşüm değerlerinde yaklaşık %10’luk bir artış söz konusudur. Genel olarak yüzde dönüşüm değerleri kullanılan su miktarına ve sıcaklığa bağlı olarak %60-%80 arasında değişmektedir (Şekil 4.8).



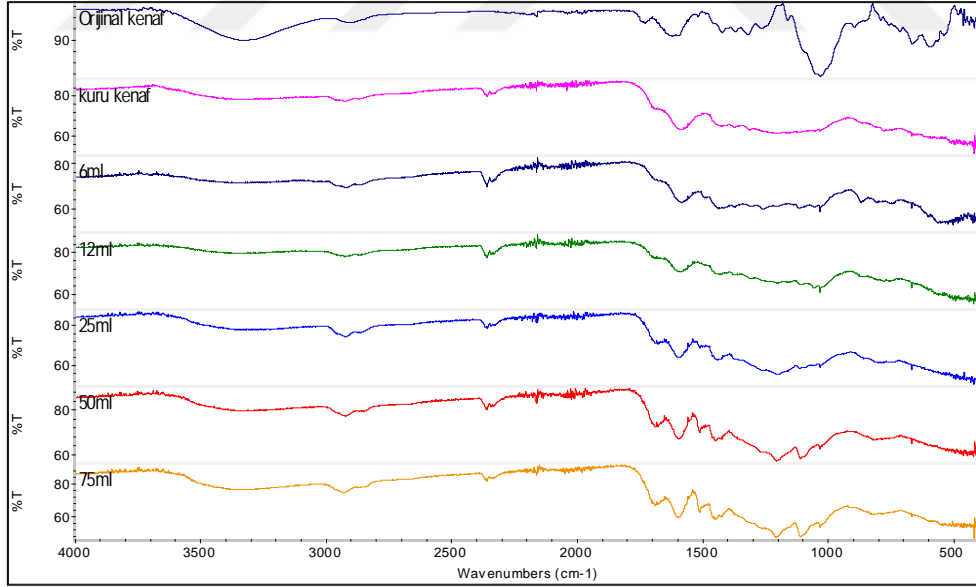
Şekil 4.8. 250, 275, 300°C sıcaklıkta kenafın farklı miktarlarda su ile Ru/C katalizörü varlığında gazlaştırılması prosesinde yüzde dönüşüm sonuçları



Şekil 4.9. 250°C sabit sıcaklıkta ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarlarda su ile gazlaştırılmasından sonra kalan katının FTIR spektrumları



Şekil 4.10. 275°C sabit sıcaklıkta ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarlarda su ile gazlaştırılmasından sonra kalan katının FTIR spektrumları



Şekil 4.11. 300°C sabit sıcaklıkta ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarlarda su ile gazlaştırılmasından sonra kalan katının FTIR spektrumları

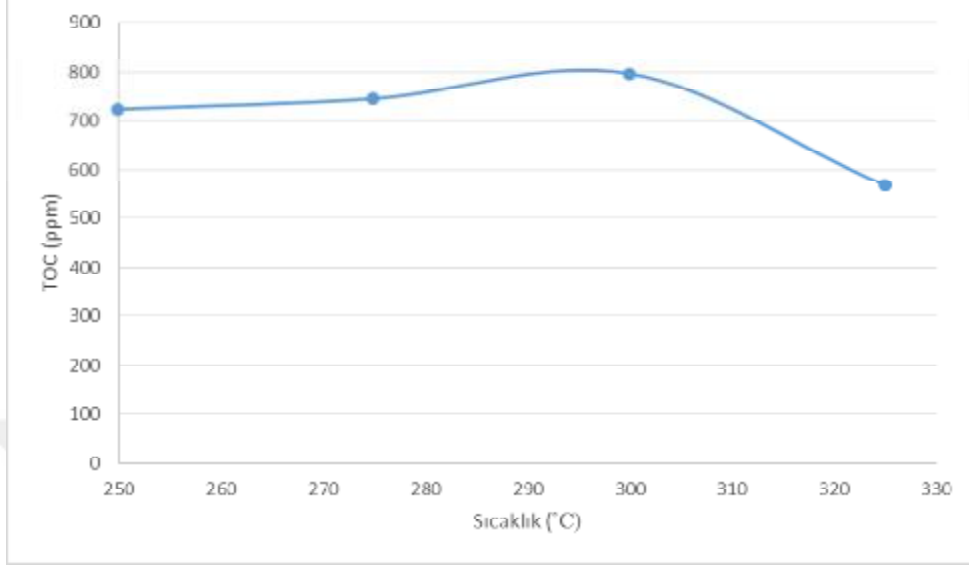
4.4. Sıcaklığın Etkisi

Aktif karbon destekli Ru katalizörü kullanılarak farklı sıcaklıklarda gazlaştırma deneyleri yapılarak sıcaklığın toplam gaz oluşumuna ve gaz içeriğine etkisi incelendi. Deneylerde kuru külsüz bazda 2 gram kenaf, 12 ml su ve Ru katalizörü varlığında 250, 275, 300, 325°C sıcaklıklarda gazlaştırıldı. Deney sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Sıcaklığın arttırılmasıyla birlikte genel olarak toplam gaz oluşumu da artmıştır. Sıcaklığın 250°C'den 325°C'ye kadar arttırılmasıyla birlikte toplam gaz oluşumunda (352 ml'den 517 ml'ye) yaklaşık 165 ml artış gözlenmiştir. Oluşan gazların kompozisyonu incelendiğinde sıcaklık değişimi ile birlikte gaz kompozisyonunda da değişiklikler gözlenmiştir. Sıcaklığın 250°C'den 300°C'ye çıkarılmasıyla birlikte hidrojen yüzdesi %38-41 arasında iken, sıcaklığın 325°C'ye çıkarılmasıyla hidrojen yüzdesi %34,3'e düşmüştür. CO yüzdesi sıcaklık değişiminden çok fazla etkilenmemiştir. Toplam gaz içerisindeki CO yüzdesi %9,5 ile 11,9 arasında değişmektedir. Düşük sıcaklıklarda (250-300°C) metan yüzdesinde önemli bir değişiklik gözlenmezken sıcaklığın arttırılmasıyla (325°C) birlikte metan yüzdesi de artmıştır. 250-300°C sıcaklıklarda yapılan deneylerde CH₄ miktarı %3,9-4,4 arasında iken, sıcaklığın 325°C'ye çıkarılmasıyla birlikte CH₄ yüzdesi 10,3'e kadar artmıştır. Sıcaklık değişiminin karbondioksit yüzdesini çok fazla etkilemediği görülmüştür. Oluşan toplam gazı yaklaşık %43,5-48,0'i karbondioksitten oluşmaktadır. Toplam gaz içerisindeki C₂H₂ yüzdesi oldukça azdır ve %0,4 mertebesindedir.

Çizelge 4.6. Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı sıcaklıklarda gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünlerin dağılımı

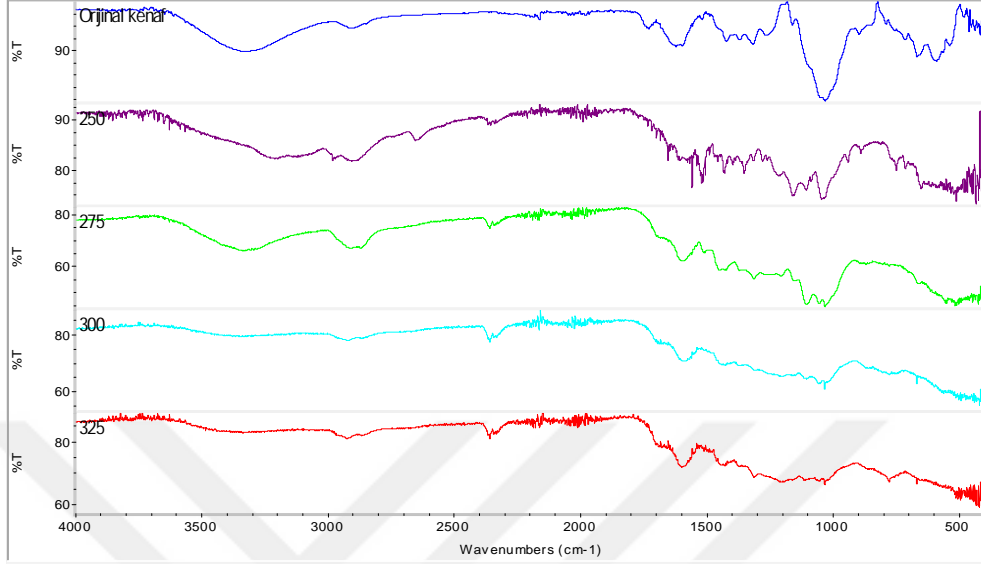
Sıcaklık (°C)	Toplam Gaz Hacmi (ml)	Gaz kompozisyonu (%)				
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₂
250	352,6±16,2	38,5±4,8	9,5±0,7	3,9±0,8	47,7±3,6	0,3±0,1
275	350,0±7,0	36,6±1,5	11,9±1,9	4,4±0,6	48,0±7,0	0,4±0,1
300	508,0±15,6	41,8±3,0	9,9±0,9	4,2±0,1	43,4±3,4	0,3±0,0
325	517,5±3,5	34,3±1,8	10,3±0,3	8,4±1,5	46,7±0,0	0,4±0,0

Farklı sıcaklıklarda yapılan gazlaştırma deneylerinden sonra sulu çözeltinin toplam organik karbon içeriğine ait sonuçlar Şekil 4.12’de verilmiştir. Sıcaklığın 250°C’den 300°C’ye çıkarılmasıyla birlikte sulu çözeltinin toplam organik karbon içeriği kısmen artarken sıcaklığın 325°C’ye çıkarılmasıyla birlikte sulu çözeltideki toplam organik karbon değeri ciddi oranda azalmıştır. Bunun nedeni yüksek sıcaklıklarda daha fazla bağ kırılmaları ve gazlaşma ile açıklanabilir. Sulu ortamda çalışılırken ana materyalde bulunan ester fonksiyonel gruplar hidrolizle karboksilik aside dönüşebilirler ve sıcaklığın etkisiyle de bu grupların dekarboksilasyonu ile CO₂ veriminin artması açıklanabilir (Francis A. Casey , Robert M. Giuliano Organic Chemistry 8. Baskı 2011 Sayfa 800).



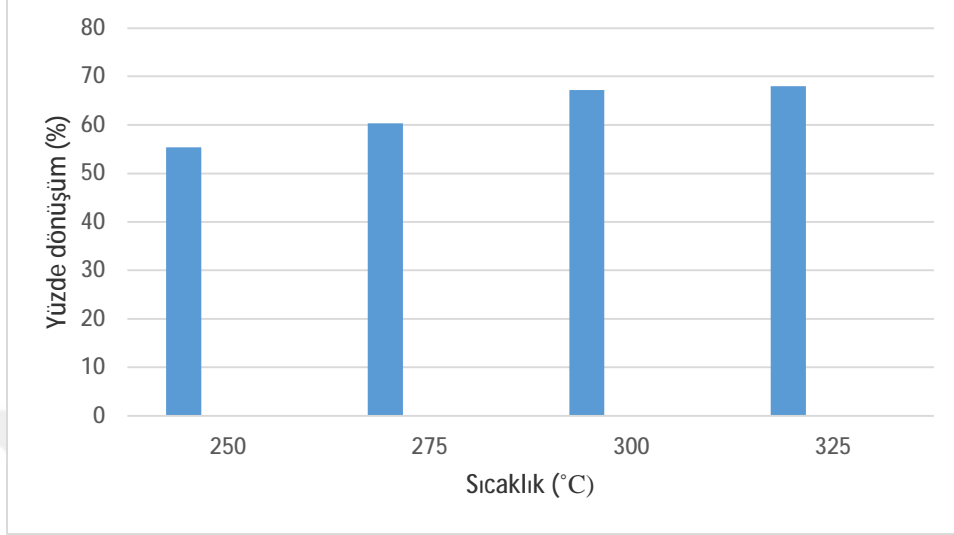
Şekil 4.12. Farklı sıcaklıkta kenafın Ru/C katalizörü ile gazlaştırılmasından elde edilen sulu çözeltinin toplam organik karbon içeriği

Farklı sıcaklıklarda yapılan gazlaştırma deneylerinden sonra gazlaşmadan kalan kenafın FTIR spektrumları Şekil 4.13'te verilmiştir. Sıcaklık değişimi ile birlikte kenaf yapısındaki bağ kopmalarından dolayı yapıda ciddi değişimler gözlenmiştir. Orijinal kenafta 1742 cm^{-1} 'de gözlenen bandın sıcaklık artışı ile birlikte azalması ve kaybolması asetil, uranik ve ferulik ester gruplarına ait ester bağlarının hemiselüloz yapısından tamamen kırılmış olduğunu göstermektedir. Bütün sıcaklıklarda yapılan gazlaştırma deneylerinde hemiselüloz yapısı ile ilgili C-O, C-C ve C-O-C bağlarına ait 1040 cm^{-1} 'deki gerilme ve bükülme bandları sıcaklık artışı ile birlikte ciddi değişikliğe uğramıştır. Hatta sıcaklığın 325°C 'ye çıkarılmasıyla birlikte bu bandların nerdeyse kaybolduğu gözlenmiştir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. Farklı sıcaklıkta ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın gazlaştırılmasından sonra kalan katının FTIR spektrumları

Sıcaklığın toplam dönüşüme etkisi Şekil 4.14'te verilmiştir. Sıcaklığın artırılmasıyla birlikte toplam dönüşüm değerleri de artmıştır. 250°C sıcaklıkta toplam dönüşüm değeri % 55,4 iken 325°C sıcaklıkta bu değer %12,6 artarak %68,0 ulaşmıştır. Sıcaklık artışı ile birlikte kenaf yapısındaki organik moleküllerin daha fazla parçalanması ve yüzde dönüşümün artması beklenen sonuçtur.



Şekil 4.14. Kenafın farklı sıcaklıkta Ru/C katalizörü ile gazlaştırılmasından sonra yüzde dönüşüm sonuçları

4.5. Organik Çözücülerin Etkisi

Çeşitli organik çözücülerin hidrojen verimine etkisini incelemek için ksilen, THF, aseton, metanol, tetralin gibi organik çözücüler ve H₂O₂ kullanılarak kenaf bitkisi 275°C sabit sıcaklıkta gazlaştırıldı. Katalizör olarak aktif karbon destekli Ru katalizörü kullanıldı. Çalışmada 2 gram (kuru külsüz bazda) öğütülmüş kenaf bitkisi 12 ml su ve 6 ml organik çözücü ile karıştırıldıktan sonra 1 saat süreyle gazlaştırıldı. Deney sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir. Organik çözücünün kullanılmadığı sadece suyun kullanıldığı deneylerde 350 ml toplam gaz oluşurken organik çözücü kullanımıyla birlikte toplam gaz oluşumu ciddi oranda artmıştır. En fazla gaz oluşumu (503 ml) ksilenin kullanıldığı deneylerde gözlenmiştir. Çözücülerin toplam gaz oluşumuna etkileri ksilen>THF>aseton~metanol>tetralin şeklindedir. En yüksek hidrojen yüzdesi (%47,7) ise metanolün kullanıldığı deneylerde gözlenmiştir. Yüksek hidrojen yüzdesine göre çözücüler metanol>aseton~THF>tetralin>ksilen şeklinde değişmektedir. CO ve CH₄ yüzdeleri incelendiğinde ise çok fazla değişim

gözlenmemiştir. CO yüzdesi toplam oluşan gazın %7-10 arasında değişmektedir. Metan yüzdesi ise %3-5 civarında gözlenmiştir. CO₂ yüzdesindeki değişim kullanılan çözücüye bağlı olarak farklılık göstermiştir. En fazla karbondioksit (%51,6) ksilenin kullanıldığı deneylerde gözlenmiştir. En düşük karbondioksit (%40,1) metanolün kullanıldığı deneylerde gözlenmiştir. Toplam gaz oluşumu, hidrojen ve CO₂ yüzdeleri bir arada değerlendirildiğinde en iyi organik çözücünün metanol olduğu görülmektedir.

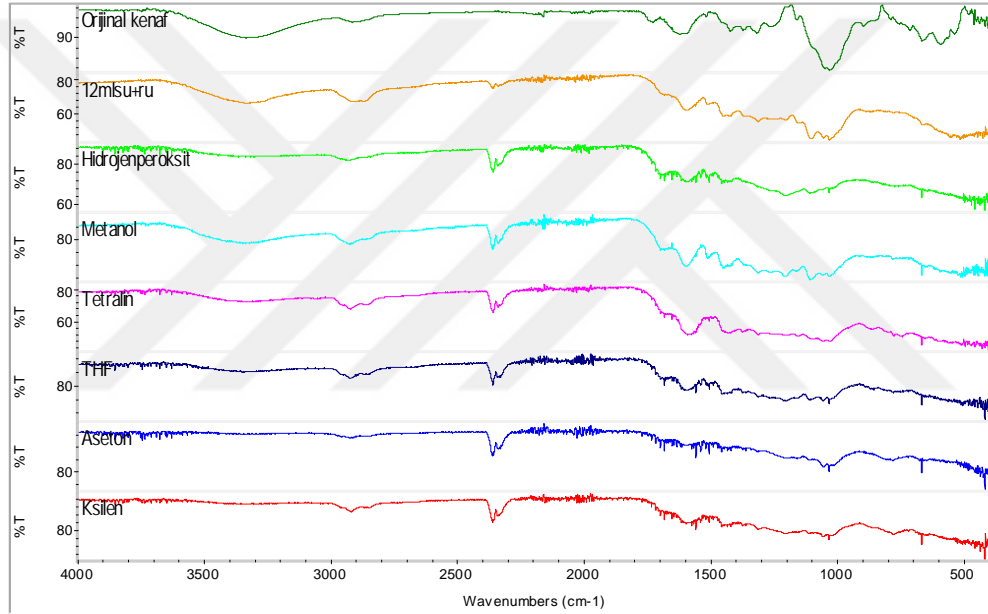
Çizelge 4.7. Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı çözücülerle birlikte 275 °C sabit sıcaklıkta gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünlerin dağılımı

Çözücü (6ml)	Toplam Gaz Hacmi (ml)	Gaz kompozisyonu (%)				
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₂
-	350,0±7,0	36,6±1,5	11,9±1,9	4,4±0,6	48,0±7,0	0,4±0,1
Ksilen	503,0±14,6	36,5±0,7	8,7±1,3	3,0±0,9	51,6±2,4	0,2±0,1
Aseton	425,0±14,1	42,9±1,9	7,6±0,1	4,1±0,9	45,3±0,4	0,2±0,0
THF	450,0±6,3	42,3±2,3	7,0±1,8	4,1±1,2	45,2±2,0	0,5±0,1
Metanol	424,0±1,0	47,7±2,4	8,5±0,7	3,6±0,7	40,1±3,2	0,2±0,0
Tetralin	335,0±5,6	40,8±2,2	10,7±3,2	4,8±1,9	43,4±1,6	0,3±0,1
H ₂ O ₂	700±15,7	4,5±0,8	3,8±0,4	0,3±0,1	91,4±2,7	-
Atıksu	470,0±15,6	39,4±1,8	6,8±0,4	3,2±1,1	50,4±3,9	0,2±0,0

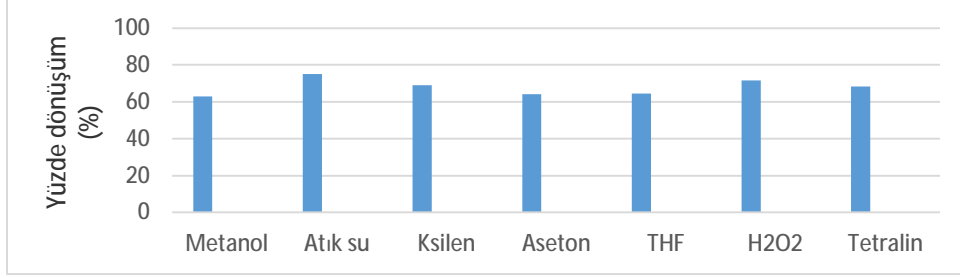
Farklı çözücülerle ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın 275°C sabit sıcaklıkta gazlaştırılmasından sonra kalan katının FTIR spektrumları Şekil 4.15'te verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde en belirgin sinyal değişiminin 1000-1090 cm⁻¹ civarındaki sinyallerin çözücü kullanılmasıyla birlikte azalması veya yok olmasıdır. Bu bölgedeki sinyaller kenaf yapısındaki hemiselüloz birimleri ile ilgili C-O, C-C ve C-O-C bağlarına ait sinyallerdir. Orijinal kenafda 1742 cm⁻¹'de gözlenen bandın kayboluşu ester gruplarına ait ester bağlarının hemiselüloz yapısından tamamen kırılmış olduğunu göstermektedir. Bu bandın farklı çözücüler

varlığında gazlaştırma prosesinden sonra azalması veya kaybolması hemiselüloz yapısındaki ester bağlarının kırıldığını göstermektedir (Şekil 4.15).

Çeşitli çözücülerin yüzde dönüşüme etkileri Şekil 4.16'da verilmiştir. Kullanılan çözücülerin toplam dönüşüme etkileri aşağıdaki şekilde sıralanabilir: atıksu>H₂O₂>ksilen>tetralin>THF~aseton~metanol. En yüksek dönüşümün (%75) atık suyun kullanıldığı deneyde gözlenirken en düşük yüzde dönüşüm (%62) ise metanolün kullanıldığı deneylerde gözlenmiştir.



Şekil 4.15. Farklı çözücülerle ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın 275°C sabit sıcaklıkta gazlaştırılmasından sonra kalan katının FTIR spektrumları



Şekil 4.16. Farklı çözücülerle ve Ru/C katalizörü varlığında kenafın 275°C sabit sıcaklıkta gazlaştırılmasından sonra yüzde dönüşüm sonuçları

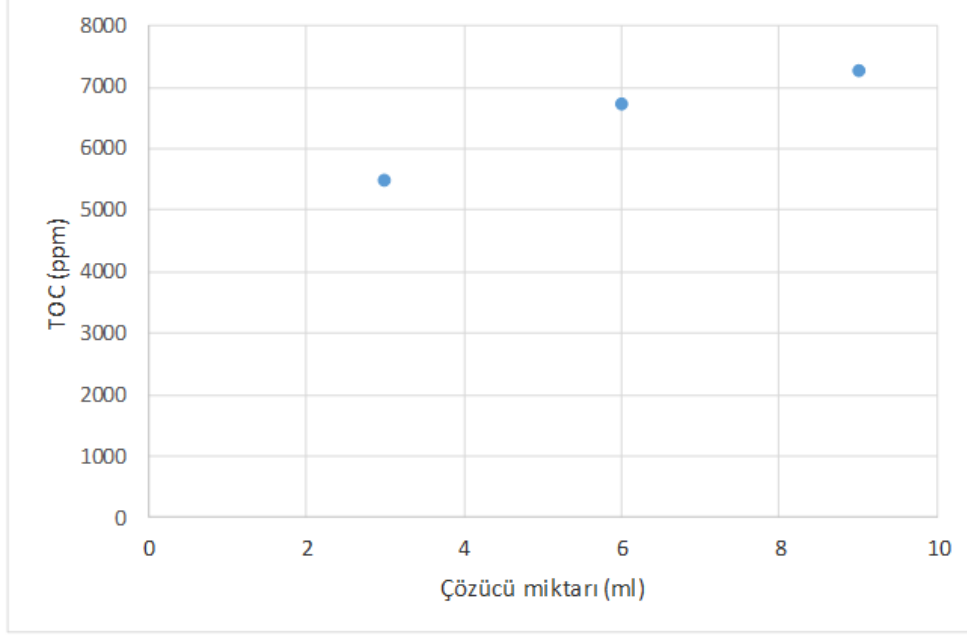
4.6. Çözücü Miktarının Etkisi

Önceki bölümde çeşitli organik çözücülerin toplam gaz oluşumunu ve hidrojen yüzdesini arttırdığını gördük. Çalışmanın bu bölümünde çözücü miktarının hidrojen verimine etkisi araştırıldı. Bunun için en yüksek hidrojen yüzdesinin elde edildiği metanol çözücüsü kullanıldı. Deneyleerde 2 gram kuru külsüz bazda öğütülmüş kenaf bitkisi reaktöre konduktan sonra üzerine 12 ml su ve farklı miktarlarda (3, 6, 9 ml) metanol ilave ederek 275°C sabit sıcaklıkta aktif karbon destekli Ru katalizörü varlığında gazlaştırıldı. Deney sonuçları Çizelge 4.8’de verilmiştir. Metanolün kullanılmadığı deneyleerde 350 ml toplam gaz oluşurken, 3 ml metanol ilavesiyle yapılan deneyleerde 591 ml toplam gaz oluşmuştur. Hidrojen yüzdesi incelendiğinde 3 ml metanol ilavesiyle birlikte Hidrojen yüzdesi %36,6’dan %48,9 kadar artmıştır. Daha fazla metanol ilavesi ile birlikte hem toplam gaz oluşumu hem de hidrojen yüzdesi azalmıştır (Çizelge 4.8). 3 ml metanolün kullanıldığı deneyleerde CO yüzdesi %11,9’dan %6,7’ye azalmıştır. Metan yüzdesi yaklaşık %3-6 civarında gözlenmiştir. 3 ml metanol kullanımıyla birlikte karbondioksit yüzdesinde yaklaşık %10’luk azalma gözlenmiştir. Özetle, metanolla yapılan deneyleerde en yüksek hidrojen ve en çok toplam gaz oluşumu için en ideal çözücü miktarı 3 ml metanol şeklinde belirlenmiştir.

Çizelge 4.8. Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarda metanol çözücüsü ile 275 °C sabit sıcaklıkta gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünlerin dağılımı

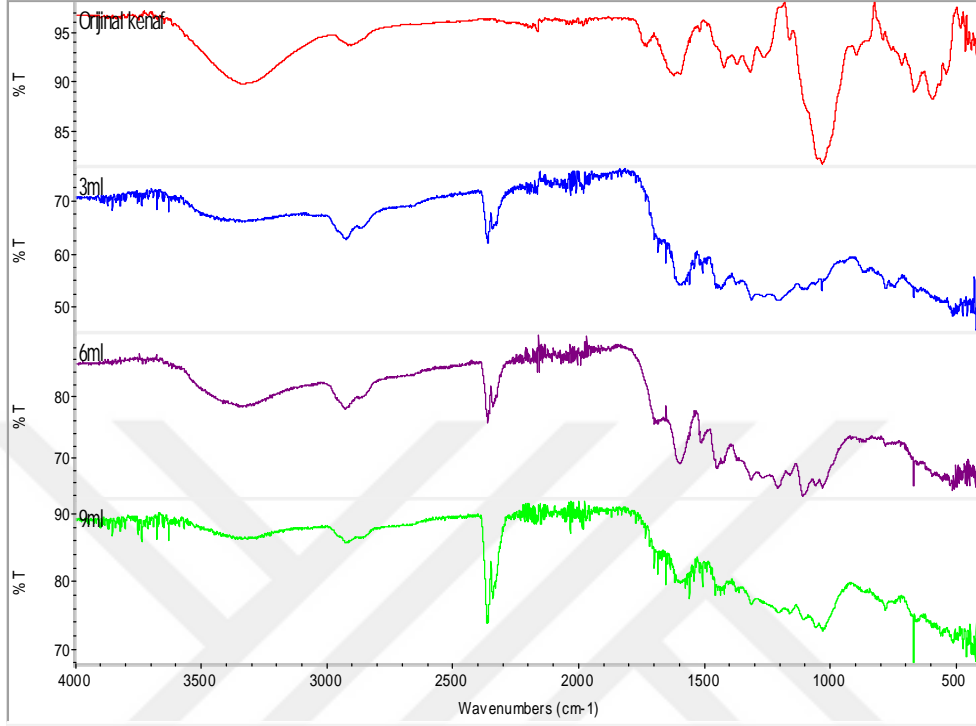
Çözücü (ml)	Toplam Gaz Hacmi (ml)	Gaz kompozisyonu (%)				
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₂
0	350,0±7,0	36,6±1,5	11,9±1,9	4,4±0,6	48,0±7,0	0,4±0,1
3	591,0±3,0	48,9±1,7	6,7±0,8	6,3±0,4	37,8±1,3	0,3±0,1
6	424,0±1,0	47,7±2,4	8,5±0,7	3,6±0,7	40,1±3,2	0,2±0,0
9	360,0±5,6	39,9±2,3	8,0±0,5	2,9±0,4	49,1±4,6	0,1±0,1

Farklı hacimlerde metanolün çözücü olarak kullanıldığı deneylere ait toplam organik karbon sonuçları Şekil 4.17’de verilmiştir. Sabit sıcaklıkta (275°C) metanol hacminin artırılmasıyla birlikte yapılan deneylerde metanol hacminin artırılmasıyla birlikte sulu çözeltinin toplam organik karbon içeriği artmıştır. Metanol miktarının artırılması metanolün hem çözücü gibi davranarak daha fazla organik maddeyi çözebildiğini hem de bir miktar metanolün gazlaşmadan sulu çözeltide kalabileceği için sulu çözeltinin toplam organik karbon miktarını arttırmış olabileceğini gösteriyor.



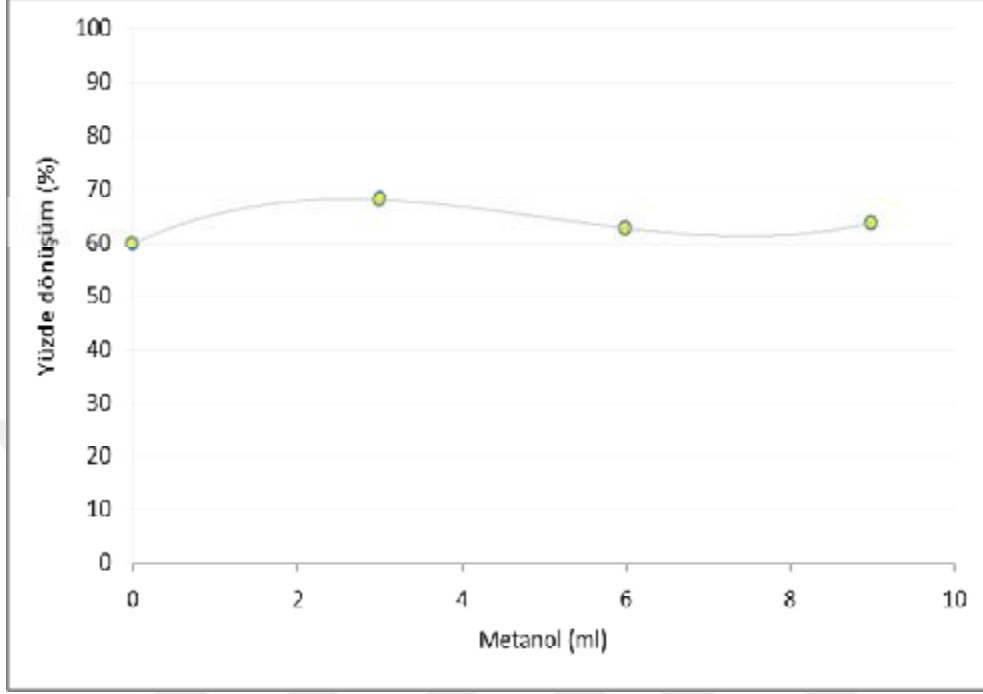
Şekil 4.17. Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarda metanol çözücüsü ile 275°C sabit sıcaklıkta gazlaştırılmasından elde edilen sulu çözeltinin toplam organik karbon içeriği

Farklı miktarlarda metanolün kullanıldığı deneylerde gazlaşmadan kalan katı kenafın FTIR spektrumları Şekil 4.18’de verilmiştir. Metanol miktarının artırılmasıyla birlikte yapılan deneylerde kenaf yapısında çok ciddi değişikliklerin olduğu FTIR spektrumlarından anlaşılmaktadır. Özellikle 1500-1700cm⁻¹ civarında gözlenen sinyaller 9 ml metanolün kullanıldığı deneylerde çok ciddi değişikliğe uğramış ve hatta bazı bölgedeki sinyaller yok olmuştur. Bu sonuçlar, su ile birlikte metanolün ek çözücü olarak kullanılması kenaf yapısındaki C-C, C-O-C ve C-H bağlarının daha etkin kopmasına yardımcı olmuştur.



Şekil 4.18. Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarda metanol çözücüsü ile 275°C sabit sıcaklıkta gazlaştırılmasından sonra kalan katının FTIR spektrumları

Metanol miktarının 3 ml'ye kadar arttırılması yüzde dönüşümü %60'dan %68'e kadar arttırmıştır (Şekil 4.19). Daha fazla metanol ilavesi yüzde dönüşümü pozitif yönde etkilememiştir. Deneysel belirsizlikler de göz önünde bulundurulursa daha fazla metanol artışının yüzde dönüşümü çok fazla etkilemediği söylenebilir.



Şekil 4.19. Ru/C katalizörü varlığında kenafın farklı miktarda metanol çözücüsü ile 275°C sabit sıcaklıkta gazlaştırılmasına ait yüzde dönüşüm sonuçları

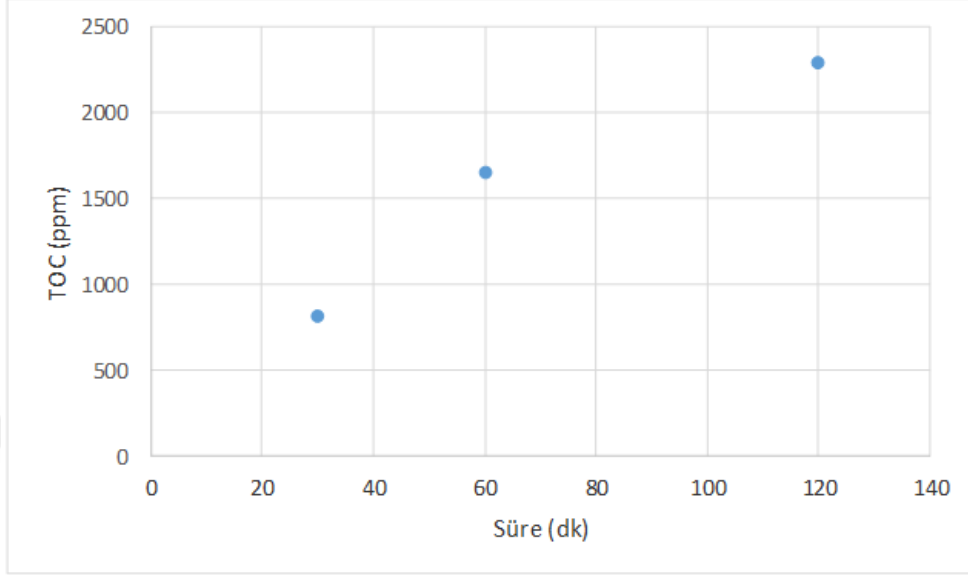
4.7. Deney Süresinin Etkisi

Deney süresinin toplam gaz oluşumuna ve oluşan gazların ürün dağılımına etkisi incelendi. Bunun için 30, 60 ve 120 dk süreyle deneyler yapıldı. Süre denemelerinde katalizör olarak aktif karbon destekli Ru katalizörü kullanıldı. Kuru külsüz bazda 2 gr öğütülmüş kenaf örneği, 12 ml su ve 3 ml metanol karıştırıldıktan sonra 275°C sabit sıcaklıkta farklı sürelerde gazlaştırma deneyleri yapılarak ürün dağılımları incelendi. Deney sonuçları Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Ru/C katalizörü varlığında kenafın 12 ml su ve 3 ml metanol çözücüsü ile 275 °C sabit sıcaklıkta farklı sürelerde gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünlerin dağılımı

Süre (dk)	Toplam Gaz Hacmi (ml)	Gaz kompozisyonu (%)				
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₂
30	405,0±6,5	44,2±2,0	10,6±1,8	5,1±0,9	39,8±1,1	0,3±0,1
60	591,0±3,0	48,9±1,7	6,7±0,8	6,3±0,4	37,8±1,3	0,2±0,1
120	575,0±2,0	51,1±0,8	6,5±1,1	3,9±0,8	38,2±0,9	0,3±0,0

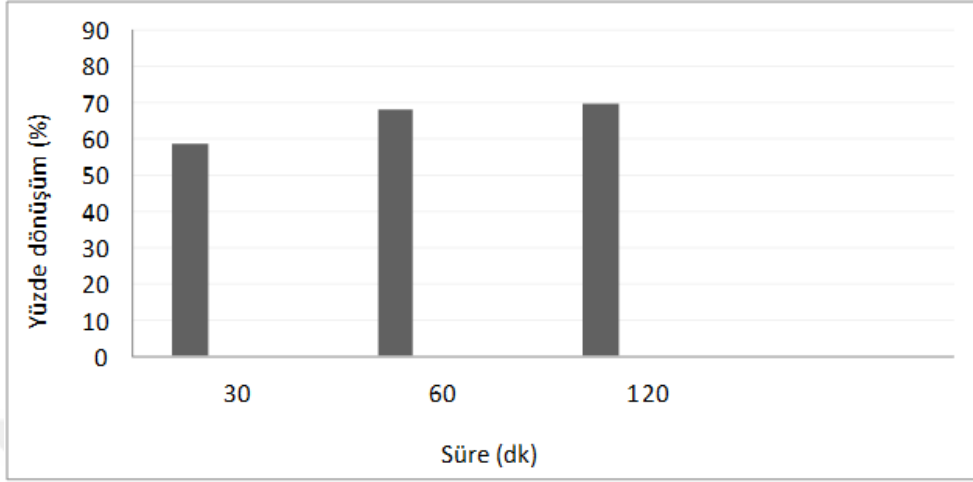
30 dk deney süresinde elde edilen toplam gaz miktarı 405 ml iken, sürenin 60 dakikaya çıkarılmasıyla yapılan deneylerde toplam gaz miktarı 186 ml artarak 591 ml olmuştur. Deney süresinin daha fazla arttırılarak 120 dakikaya çıkarılmasıyla birlikte toplam gaz miktarında 16 ml azalma gözlenmiştir. Deney süresinin arttırılmasıyla birlikte oluşan gaz içerisindeki hidrojenin yüzdesi artmaktadır. 30 dakikalık deney süresinde elde edilen toplam gaz içerisindeki hidrojenin yüzdesi %42,2 iken, deney süresinin 60 ve 120 dakikaya çıkarılmasıyla birlikte hidrojen yüzdesi de sırasıyla %48,9 ve %51,1'e kadar artmıştır (Çizelge 4.9). Deney süresinin arttırılmasıyla birlikte CO yüzdeinde yaklaşık %4'lük azalma gözlenirken, CO₂ yüzdesinde anlamlı fark gözlenmemiştir. Farklı sürelerde yapılan deneylerden sonra sulu çözeltideki toplam organik karbon içeriklerine ait sonuçlar Şekil 4.20'de verilmiştir. Deney süresinin arttırılmasıyla birlikte çözeltideki toplam organik madde içeriğinin arttığı gözlenmiştir. 30 dakika deney sonunda sulu çözeltideki toplam organik karbon miktarı 820 ppm C iken, 60 dakika deney sonunda bu değer 1655 ppm C ve 120 dakika sonunda 2290 ppm C olmuştur.



Şekil 4.20. Ru/C katalizörü varlığında kenafın 12 ml su ve 3 ml metanol çözücüsü ile 275 °C sabit sıcaklıkta farklı sürelerde gazlaştırılmasından elde edilen sulu çözeltinin toplam organik karbon içeriği

Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi deney süresinin arttırılması sonucu daha fazla “kraking” tepkimeleri ve hidroliz tepkimeleri gerçekleşmektedir. Bunun sonucunda hem toplam gaz miktarı hem de sulu çözeltideki karbon miktarı artmıştır.

Deney süresinin yüzde dönüşüme etkisi Şekil 4.21’de verilmiştir. Deney süresinin arttırılmasıyla birlikte yüzde dönüşümün de arttığı gözlenmiştir. 30 dakika deney süresinde yapılan deneylerde dönüşüm %58,5 iken, deney süresinin 60 dakikaya çıkarılmasıyla birlikte dönüşüm yaklaşık %10 artarak %68 olmuştur. Deney süresinin 2 saate çıkarılmasıyla birlikte dönüşümde anlamlı bir artış gözlenmemiştir (Şekil 4.21). Özet olarak kenafın optimum gazlaştırılması ve yüksek oranda hidrojen eldesi en ideal sürenin 60 dakika olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.21. Ru/C katalizörü varlığında kenafın 12 ml su ve 3 ml metanol çözücüsü ile 275 °C sabit sıcaklıkta farklı sürelerde gazlaştırılmasına ait yüzde dönüşüm sonuçları

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kenaf bitkisi “batch” tipi reaktörde düşük sayılabilecek sıcaklıklarda (250-300°C) katalizör varlığında ve yokluğunda gazlaştırılmıştır. Gazlaştırma sonunda hidrojen zengin gaz üretimi için sıcaklığın, biyokütle/su miktarının, organik çözücünün ve deney süresinin etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda elde edilen çıktılar aşağıda özetlenmiştir:

- Ø Yüksek verimle hidrojen eldesi için uygun biyokütle/su oranı belirlendi. Öğütülmüş kenaf örneği hem susuz hem de farklı miktarlarda (3, 6, 9, 12, 20, 25, 50, 75 ml) su ilave edilerek gazlaştırma deneyleri yapıldı. Katalizörlü ve katalizörsüz yapılan bütün gazlaştırma deneylerinde en yüksek hidrojen 12 ml suyun kullanıldığı deneylerden elde edildi. Katalizörsüz deneylerde 12 ml su kullanıldığında toplam 310 ml gaz oluşmuştur ve bu gazın %25,8'i hidrojen içeriyor. Katalizörün (RuCl_3) kullanıldığı deneyde ise 462 ml toplam gaz oluşurken, gaz içerisindeki hidrojenin yüzdesi %44,5 olarak belirlenmiştir.
- Ø Suda çözünen ve çözünmeyen çeşitli katalizörlerin gazlaştırma ve hidrojen verimine etkisi incelendi. Katalizörlerin toplam gaz oluşumundaki etkinlik sıraları $\text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{CaO} < \text{Na}_2\text{CO}_3 < \text{CaCO}_3 < \text{Ru/C} < \text{RaneyNi} < \text{Pt/C} < \text{Pd/C} < \text{RuCl}_3$ şeklinde belirlendi. En fazla toplam gaz (462,5 ml), en yüksek hidrojen yüzdesi (%44,5) ve en yüksek dönüşüm (%71,3) RuCl_3 'ün kullanıldığı deneylerde gözlemlendi.
- Ø Sıcaklığın 250°C'den 300°C ve 325°C'ye çıkarılmasıyla birlikte toplam gaz miktarı sırasıyla 352 ml'den 440 ml'ye ve 517 ml'ye ciddi oranda artarken hidrojen yüzdesinde anlamlı bir artış gözlenmedi.
- Ø Çeşitli organik çözücülerin hidrojen verimine etkisini incelemek için ksilen, THF, aseton, metanol, tetralin gibi organik çözücüler kullanılarak kenaf bitkisi 275°C sabit sıcaklıkta gazlaştırıldı. Çözücülerin toplam gaz oluşumuna etkileri ksilen>THF>aseton~metanol>tetralin şeklinde belirlendi. En yüksek hidrojen

yüzdesi (%47,7) ise metanolün kullanıldığı deneylerde gözlemlendi. Hidrojen yüzdesine göre çözücüler metanol>aseton~THF>tetralin>ksilen şeklinde değişmektedir.

- Ø Deney süresinin gazlaştırmaya etkisi incelendi. Bunun için 30, 60 ve 90 dakika süreyle gazlaştırma deneyleri yapıldı. 30 dk deney süresinde elde edilen toplam gaz miktarı 405 ml iken, sürenin 60 dakikaya çıkarılmasıyla yapılan deneylerde toplam gaz miktarı 186 ml artarak 591 ml olmuştur. Deney süresinin daha fazla arttırılarak 120 dakikaya çıkarılmasıyla birlikte toplam gaz miktarında 16 ml azalma gözlemlenmiştir. 30 dakikalık deney süresinde elde edilen toplam gaz içerisindeki hidrojenin yüzdesi %42,2 iken, deney süresinin 60 ve 120 dakikaya çıkarılmasıyla birlikte hidrojen yüzdesi de sırasıyla %48,9 ve %51,1'e kadar artmıştır. Gazlaştırma için ideal sıcaklığın 60 dakika olduğu belirlendi.

KAYNAKLAR

- Adeyemi I, Janajreh I, Arink T., Ghenai C. (2016) Gasification behavior of coal and woody biomass: Validation and parametrical study . *Applied Energy* 185 (2017) 1007–1018
- Cheng Y, Thowa Z, Wang CH. Biomass gasification with CO₂ in a fluidized bed. *Powder Technology* xxx (2014) xxx–xxx (yayınlanmamış)
- Di Carlo A, Borello D, Sisinni M, Savuto E, Venturini P, Bocci E, Kuramoto K. (2015) Reforming of tar contained in a raw fuel gas from biomass gasification using nickel-mayenite catalyst. *international journal of hydrogen energy* 40, 9088 – 9095
- D'Orazio A, Rapagna S, Foscolo PU, Gallucci K, Nacken CM, Heidenreich S, Di Carlo A, Dell'Era DA. Gas conditioning in H₂ rich syngas production by biomass steam gasification: Experimental comparison between three innovative ceramic filter candles . *International journal of hydrogen energy* 40 (2015) 7282-7290
- Esfahani RAM, Osmieri L, Specchia S, Yusup S, Tavasoli A, Zamaniyan A. (2016) H₂-rich syngas production through mixed residual biomass and HDPE waste via integrated catalytic gasification and tar cracking plus bio-char upgrading. *Chemical Engineering Journal* 308 (2017) 578–587
- Furusawa T, Sato T, Sugito H, Miura Y, Ishiyama Y, Sato M, Itoh N, Suzuki N. Hydrogen production from the gasification of lignin with nickel catalysts in supercritical water (2006)
- Hasanoglu A, Meryemoglu B, Irmak S, Kurtulus M, Erbatur O. 2016. *International journal of hydrogen energy* 41, 12880 – 12887
- Huang Z, He F, Zhu H, Chen D, Zhao K, Wei G, Feng Y, Zheng A, Zhao Z, Li H. 2015. Thermodynamic analysis and thermogravimetric investigation on chemical looping gasification of biomass char under different atmospheres with Fe₂O₃ oxygen carrier. *Applied Energy* 157, 546–553

- Irmak S, Öztürk İ. 2010. Hydrogen rich gas production by thermocatalytic decomposition of kenaf biomass. *international journal of hydrogen energy* 35, 5312-5317
- Ismail TM, El-Salam MA. (2016) Parametric studies on biomass gasification process on updraft gasifier high temperature air gasification. *Applied Thermal Engineering* 112 (2017) 1460–1473
- Klinghoffer NB, Castaldi MJ, Nzihou A. Influence of char composition and inorganics on catalytic activity of char from biomass gasification . *Fuel* 157 (2015) 37–47
- Mazumder J, Lasa HID. Ni catalysts for steam gasification of biomass: Effect of La_2O_3 . *Catalysis Today* 237 (2014) 100–110
- Meryemoglu B, Hasanoglu A, Irmak S, Erbatur O. 2013. *Bioresource Technology* 151, 278–283
- Meryemoglu B, Hasanoglu A, Kaya B, Irmak S, Erbatur O. 2013. *Renewable Energy* 62, 535-541
- Meryemoglu B, Hesenov A, Irmak S, Atanur O, Erbatur O. 2009. *International journal of hydrogen energy* 35, 12580 – 12587
- Meryemoglu B, Irmak S, Hasanoglu A, Erbatur O, Kaya B. 2014. *Fuel* 134, 354–357
- Meryemoğlu B, Irmak S, Hasanoğlu A. (2016). *Fuel Processing Technology* 151, 59–63
- Meryemoğlu B, Kaya B, Irmak S, Hesenov A, Erbatur O. Comparison of batch aqueous-phase reforming of glycerol and lignocellulosic biomass hydrolysate. *Fuel* 97 (2012) 241–244 . (2012)
- Meryemoğlu B, Kurtuluş M, Hasanoğlu A, Erbatur O. 2012. *biomass and bio energy* 49, 102 – 108
- Mohamed AH, Aly M. Radwan, Heggo DA, Moustafa T. Hydrogen rich gas production from catalytic gasification of biomass . *Renewable Energy* 85 (2016) 1290-1300

- Pacioni TR, Soares D, Domenico MD, Rosa MF, Moreira RDFPM, José HJ. (2016) Bio-syngas production from agro-industrial biomass residues by steam gasification. *Waste Management* 58 (2016) 221–229
- Pala LPR, Wang Q, Kolb G, Hessel V. (2016) Steam gasification of biomass with subsequent syngas adjustment using shift reaction for syngas production: An Aspen Plus model. *Renewable Energy* 101 (2017) 484-492
- Pauls JH, Mahinpey N, Mostafavi E. (2016) Simulation of air-steam gasification of woody biomass in a bubbling fluidized bed using Aspen Plus: A comprehensive model including pyrolysis, hydrodynamics and tar production. *Biomass and Bioenergy* 95 (2016) 157-166
- Ratchahat S, Kodama S, Tanthapanichakoon W, Sekiguchi H. CO₂ gasification of biomass wastes enhanced by Ni/Al₂O₃ catalyst in molten eutectic carbonate salt. *International journal of hydrogen energy* 40 (2015) 11809 - 11822
- Schneider J, Grube C, Herrmann A, Rönsch S. (2016) Atmospheric entrained-flow gasification of biomass and lignite for decentralized applications. *Fuel Processing Technology* 152 (2016) 72–82
- Url 1: *Berber GI*. Gelişim Hachette Ansiklopedi. Erişim: (<http://www.bilgiustam.com/yenilenebilir-enerji-kaynagi-biyokutle-nedir/>) 2017
- Url 2 ÜÇGÜL İ, AKGÜL G. *Biyokütle Teknolojisi*. , *YEKARUM DERGİ* (Electronic Journal), 2010; 1(1): 3-11. Erişim: (<http://dergipark.ulakbim.gov.tr/yekarum/article/viewFile/1089001955/1089001871>) 2017. Erişim tarihi: 4.5.2017
- Url 3: T.C. Enerji ve Tabii kaynaklar bakanlığı. Erişim: (http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/biyokutle_enerjisi.aspx) 2017 Erişim tarihi: 4.5.2017
- Url 4: Anonymous Erişim: (<http://www.diyadinnet.com/YararliBilgiler-959&Bilgi=biyok%C3%BCtle-enerjisi>)

- Url 4-6: Uslu İ. Biyokütle ve biyodizel. Erişim: (http://www.academia.edu/1747876/Biyok%C3%BCtle_ve_Biyodizel) 2017 Erişim tarihi: 5.5.2017
- Url 5: Anonymous. Erişim: (<http://enerjiuretimsistemleri.blogspot.com.tr/2011/10/biyokutle-enerjisinin-avantaj-ve.html>) 2017. Erişim tarihi: 5.5.2017
- Url 5: <https://tr.wikipedia.org/wiki/Biyok%C3%BCtle> 2017 Erişim tarihi :25.4.2017
- Url 6: Topal M, Arslan I. Biyokütle enerjisi ve Türkiye. VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu. Türkiye, İstanbul, 17-19 Aralık 2008
- Url 7: Küçükbayrak S, Karaosmanoğlu F, Meriçboyu AE. Termodinamik. Biyokütle enerjisi. (Electronic Journal). 1994;6(5). Erişim : (<https://www.termodinamik.info/dosya/biyokutle-enerjisi>) 1994. Erişim tarihi : 5.5.2017
- Wen G, Xu Y, Xu Z, Tian Z. Direct conversion of cellulose into hydrogen by aqueous-phase reforming process (2009)
- Yakaboylu O, Harinck J, Smit KG, Jonga WD. Testing the constrained equilibrium method for the modeling of supercritical water gasification of biomass. Fuel Processing Technology 138 (2015) 74–85
- Yao D, Hu Q, Wang D, Yang H, Wu C, Wang X, Chen H. 2016. Hydrogen production from biomass gasification using biochar as a catalyst/support Bioresource Technology 216, 159–164
- Zhang B, Zhang L, Yang Z, Yan Y, Pu G, Guo M. Hydrogen-rich gas production from wet biomass steam gasification with CaO/MgO. International journal of hydrogen energy 40 (2015) 8816-8823
- Zhang Y, Zheng Y. (2016) Co-gasification of coal and biomass in a fixed bed reactor with separate and mixed bed configurations. Fuel 183 (2016) 132–138

Zhang Z,Pang S. (2016) Experimental investigation of biomass devolatilization in steam gasification in a dual fluidised bed gasifier. Fuel 188 (2017), 628–635





ÖZGEÇMİŞ

1992 senesinde Lefkoşa'da doğdu. İlköğretim öğrenimini Gönyeli İlkokulu'nda tamamladı. Lise öğrenimini ise 20 Temmuz Fen Lisesinde tamamladı ardından aynı sene (2010) Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2014 yılında Kimya Bölümünden mezun oldu. 2015 Şubat ayında Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümünde yüksek lisansa başladı.

