

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Bahar MERYEMOĞLU**

**BUĞDAY SAMANININ FARKLI KATALİZÖRLER KULLANILARAK  
SULU FAZ REFORMLAMA YÖNTEMİ İLE GAZLAŞTIRILMASI**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ADANA, 2009**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BUĞDAY SAMANININ FARKLI KATALİZÖRLER  
KULLANILARAK SULU FAZ REFORMLAMA YÖNTEMİ İLE  
GAZLAŞTIRILMASI**

**Bahar MERYEMOĞLU**  
**YÜKSEKLİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez 03/08/2009 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği İle Kabul  
Edilmiştir.

Dr. Arif HESENOV  
DANIŞMAN

Yrd.Doç. Dr. Sibel IRMAK  
ÜYE

Yrd.Doç. Dr. Bilgin GÖZMEN  
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No

**Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ**  
**Enstitü Müdürü**  
**İmza ve Mühür**

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından  
Desteklenmiştir.

**Proje No:FEF2009YL 12**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak  
gösterilmeden kullanımı, 5846 Sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu'ndaki hükümlere tabidir.

**ÖZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**BUĞDAY SAMANININ FARKLI KATALİZÖRLER  
KULLANILARAK SULU FAZ REFORMLAMA YÖNTEMİ İLE  
GAZLAŞTIRILMASI**

**Bahar MERYEMOĞLU**

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Danışman :** Dr. Arif HESENOV

**Yıl :** 2009, **Sayfa :**82

**Jüri :** Dr. Arif HESENOV

Yrd.Doç.Dr. Sibel IRMAK

Yrd.Doç.Dr. Belgin GÖZMEN

Bu çalışma buğday samanı biyokütlesinin subkritik su içinde hidrolizi ve hidrolizatlarının ılımlı proses tekniği olan Sulu Faz Reformlama (APR) ile gazlaştırılması üzerine tasarlanmıştır. 10 g buğday samanı 250°C de 4061 psi CO<sub>2</sub> basıncında 2 saat süre ile hidroliz edilmiştir. Gazlaştırma deneyleri 100 ml lik 4590 model mikro bench tipi Parr reaktörde gerçekleştirilmiştir. Hidrolizatların APR çalışması katalizörlü ve katalizörsüz olarak çalışılmıştır. APR deneylerinde karbon ve alümina üzerine yüklenmiş Pt, Pd ve Ru ve Raney Ni (Raney Ni 2400 ve Raney Ni 2800) katalizörleri kullanılmıştır. Katalizörsüz deneylerde oluşan gaz hacmi 14,6 ml' ye, katalizörlü deneylerde ise 20-450 ml 'ye ulaşmıştır. Gaz ürünleri iki termal iletkenlik dedektörü ile dizayn edilmiş çift kanallı gaz kromatografisi (Varian-450 GC) ile analiz edilmiştir Katalizörsüz deneylerde oluşan gaz karışımı CO ve CO<sub>2</sub> gazlarını içermektedir. Reformlama katalizörü varlığında (örneğin, Pt %5 (karbon)) buğday samanı hidrolizatlarının APR çalışmasında H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve CO gazlarını içeren çeşitli miktarlarda gaz karışımları elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Gazlaştırma, buğday samanı, sulu faz reformlama, katalizör

## ABSTRACT

### MSc THESIS

# GASIFICATION OF WHEAT STRAW BY AQUEOUS PHASE REFORMING TECHNIQUE USING VARIOUS CATALYSTS

**Bahar MERYEMOĞLU**

**ÇUKUROVA UNIVERSITY  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
CHEMISTRY DEPARTMENT**

**Supervisor :** Dr. Arif HESENOV

**Year :** 2009, **Pages :**82

**Jury :** Dr. Arif HESENOV

Asist. Prof. Dr. Sibel IRMAK

Asist. Prof. Dr. Belgin GÖZMEN

The present study was designed to hydrolyze wheat straw biomass in subcritical water and gasification of the hydrolysates by the mild processing technique of Aqueous Phase Reforming (APR). The 10 g of wheat straw was hydrolyzed at 250°C under 4061 psig carbon dioxide pressure for 2 h. The gasification experiments carried out 100 ml 4590 model micro bench type Parr reactor. APR of the hydrolysates were performed in absence and presence of a catalyst. The catalysts used in APR experiments were made of Pt, Pd and Ru doped on carbon and alumina supports and raney nickel (Raney Ni 2400 and Raney Ni 2800). The gas volume produced reached up to 14,6 ml in absence of catalyst and 20-450 ml in presence of a catalyst. The gaseous products were analyzed by a dual-channel gas chromatograph system equipped with two thermal conductivity detectors (Varian-450 GC). When experiments carried out in absence of catalyst, resulted gas mixture consisted of CO and CO<sub>2</sub> gases. APR of wheat straw hydrolysates in the presence of a reforming catalyst (i.e., Pt 5% on carbon) produced various amount of gas mixture which consisted of H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> gases.

**Keywords:** Gasification, wheat straw, aqueous phase reforming, catalyst

## **TEŞEKKÜR**

Tüm tez çalışmam boyunca her türlü konuda benden yardımlarını esirgemeyen sevgili danışmanım Öğr.Gör.Dr. Arif HESENOV'a, tüm ihtiyaçlarımızı karşılayan ve bizi destekleyen sayın Prof.Dr. Oktay Erbatur'a ve Yrd.Doç.Dr. Sibel IRMAK'a, teknik konulardaki yardımlarından dolayı da Dr. Osman Malik Atanur'a çok teşekkür ederim. Ayrıca beni her halim ile kabul edip bana katlanan yardımını esirgemeyen tüm analitik grubuna (Ayşe Bilen, Burçak Kaya, İlker Öztürk, Mehtap Kurtuluş, Okan İçten, Tuğba Balın) ve tabii ki eğitim hayatımı tamamıyla destekleyen canım aileme sonsuz teşekkürler olsun.

Ayrıca tezime katkılarından dolayı UNIDO-ICHET kurumuna ve TÜBİTAK'a çok teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

## SAYFA

|  |     |
|--|-----|
| <b>ÖZ</b> .....  | I   |
| <b>ABSTRACT</b> .....  | II  |
| <b>TEŞEKKÜR</b> .....  | III |
| <b>İÇİNDEKİLER</b> .....   | IV  |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....   | VI  |
| <b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....   | VII |
| <b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....   | IX  |
| <b>1.GİRİŞ</b> .....   | 1   |
| 1.1. Lignoselülozik Materyalin Kimyasal Yapısı.....  | 2   |
| 1.2. Lignin Yapısı.....  | 4   |
| 1.3. Biyokütle Kaynakları.....   | 6   |
| 1.4. Buğday Samanının Özellikleri.....   | 7   |
| 1.5. Gazlaştırma İhtiyacı.....   | 10  |
| 1.6. Gazlaştırmada Kullanılan Katalizörler ve Özellikleri.....   | 13  |
| 1.7. Sulu Faz Reformlaması (Aqueous Phase Reforming, APR).....   | 16  |
| 1.8. Hidrotermal Biyokütle Gazlaştırmasında İstenmeyen Reaksiyon<br>Kömürleşmiş kalıntı (Char) ve Kok Oluşumu..... | 18  |
| <b>2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR</b> .....  | 23  |
| <b>3. MATERYAL VE METOT</b> .....  | 29  |
| 3.1. Materyal.....   | 29  |
| 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....   | 29  |
| 3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler.....  | 29  |
| 3.2. Metot.....  | 30  |
| 3.2.1. Buğday Samanın Lignin ve Selüloz İçeriklerinin Saptanması.....  | 30  |
| 3.2.2. Buğday Samanının Elementel Analizi.....   | 32  |
| 3.2.3. Hidroliz.....   | 32  |
| 3.2.4. Hidroliz Çözeltilerinin TOC, Monoşeker ve Polisakkarit<br>Analizleri.....                                   | 33  |

|   |           |
|---|-----------|
| 3.2.5. Hidroliz Çözeltilerinin Gazlaştırılması ve Gaz Analizleri.....         | 34        |
| 3.2.6. FT-IR Analizleri.....  | 36        |
| 3.2.7. Yüzey Analizleri.....  | 36        |
| 3.2.8. GC/MS Analizleri.....  | 37        |
| <b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>   | <b>38</b> |
| 4.1. Sıcaklığın Hidrolize Etkisi.....   | 38        |
| 4.2. Biyokütle Miktarının ve Deney Süresinin Hidrolize Etkisi.....            | 41        |
| 4.3. Buğday Samanı Hidrolizatlarının Gazlaştırılması.....                     | 42        |
| 4.3.1. Deney Süresinin Gazlaştırmaya Etkisi .....                             | 43        |
| 4.3.2. Pt Katalizörünün Etkisi.....   | 44        |
| 4.3.3. Pd Katalizörünün Etkisi.....   | 45        |
| 4.3.4. Ru Katalizörünün Etkisi.....   | 46        |
| 4.3.5. Raney Ni Katalizörünün Etkisi.....                                     | 47        |
| 4.3.6. Katalizör Etkinliği.....   | 48        |
| 4.3.7. Model Bileşik Olarak Glukozun Gazlaştırılması.....                     | 49        |
| 4.3.8. Buğday Samanın Doğrudan Gazlaştırılması.....                           | 52        |
| 4.4. TOC Analizi.....   | 54        |
| 4.5. Gazlaştırma Sonrası Çözeltinin Monoşeker ve Polisakkarit Analizleri...55 |           |
| 4.6. İnfrared Spektrumları.....   | 57        |
| 4.7. Katalizörlerin Sem ve Tem Analizleri.....                                | 58        |
| 4.8. GC/MS Analizi.....   | 62        |
| <b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>   | <b>67</b> |
| <b>KAYNAKLAR.....</b>   | <b>68</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>  | <b>78</b> |
| <b>EKLER.....</b>   | <b>79</b> |

## **SİMGELER VE KISALTMALAR**

AC : Aktif Karbon

Ar : Argon

C : Karbon

FT-IR : Fourier Transformed Infrared

GC : Gas Chromatography (Gaz Kromatografisi)

GC-MS : Gas Chromatography- Mass Spectrometry (Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometri)

HPLC : High Performance Liquid Chromatography (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi)

Ni : Nikel

Pd : Paladyum

Pt : Platin

Ru : Rutenyum

SEM : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskop)

TCD: Thermal Conductivity Detector (Termal İletkenlik Dedektör)

TEM : Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskop)

## ÇİZELGELER DİZİNİ

## SAYFA

|               |   |    |
|---------------|---|----|
| Çizelge 1.1.  | Dünya (Atchison, 1993; Atchison, 1997) ve Türkiye (Bostancı, 1987) lif kaynaklarının potansiyeli.....   | 8  |
| Çizelge 1.2.  | Seçilmiş odun ve odun olmayan hammaddelerin lif uzunlukları ve kimyasal özellikleri (Atchison, 1993; Atchison, 1997; Mabee ve Roy, 1999).....                 | 9  |
| Çizelge 3.1.  | Buğday samanının nem, kül, selüloz ve lignin içeriği.....   | 32 |
| Çizelge 3.2.  | Buğday samanının elementel analizi sonuçları.....   | 32 |
| Çizelge 3.3.  | Gazlaştırma deneylerinde kullanılan katalizörler ve miktarları.....   | 35 |
| Çizelge 4.1.  | Buğday samanının (7,5g) 4061 psi CO <sub>2</sub> atmosferinde ve farklı sıcaklıklarda hidroliz sonuçları (Hidroliz yüzdeleri hesabı EK A da verilmiştir)..... | 38 |
| Çizelge 4.2.  | % 10 ve % 19.5 WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> katalizörlerinin hidrolize etkisi.....   | 40 |
| Çizelge 4.3.  | Buğday samanının hidrolizine biyokütle miktarının ve deney süresinin etkisi (250°C).....  | 42 |
| Çizelge 4.4.  | Gazlaştırmada kullanılan buğday samanı hidrolizatının polisakkarit, monoşeker ve TOC içeriği.....   | 42 |
| Çizelge 4.5.  | Buğday samanı hidrolizatının %5 Pt (aktif karbon destekli) katalizörü ile 250°C'de farklı sürelerde gazlaştırılması.....                                      | 44 |
| Çizelge 4.6.  | Buğday samanının Pt katalizörü ile 250°C'de gazlaştırılması sonucu oluşan gazlar.....   | 45 |
| Çizelge 4.7.  | Buğday samanının Pd katalizörü ile 250°C'de gazlaştırılması sonucu oluşan gazlar.....   | 46 |
| Çizelge 4.8.  | Buğday samanının Ru katalizörü ile 250°C'de gazlaştırılması sonucu oluşan gazlar.....   | 47 |
| Çizelge 4.9.  | Buğday samanının Raney Ni ile 250°C'de gazlaştırılması sonucu oluşan gazlar.....  | 48 |
| Çizelge 4.10. | Pt ve Raney Ni katalizörlerinden elde edilen gazların kıyaslanması...49   | 49 |

|  |    |
|--|----|
| Çizelge 4.11. Glukoz ve buğday samanı hidrolizatının 250°C sıcaklıkta Pt %5 (karbon destekli) katalizörü ile 2 saat gazlaştırılması sonucu oluşan gazlar.....    | 51 |
| Çizelge 4.12. Buğday samanının ve hidrolizatının 250°C sıcaklıkta %5 Pt katalizörü ile gazlaştırılması sonucu oluşan gazlar.....                                 | 53 |
| Çizelge 4.13. 250°C sıcaklıkta buğday samanı hidrolizatının farklı katalizör eşliğinde gazlaştırması sonrası geriye kalan çözeltilerin polisakkarit içeriği..... | 57 |
| Çizelge 4.14. Buğday samanının 200 ve 250°C'de hidrolizi sonucu elde edilen çözeltideki lignin başlıca parçalanma ürünleri.....                                  | 63 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

## SAYFA

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Şekil 1.1.  | Selüloz, $\beta$ -Dglukoz polimeri.....   | 3  |
| Şekil 1.2.  | Fenilpropan yapısı. H:Hidroksifenil ünitesi; G:Guayasil ünitesi; S: Siringil ünitesi.....   | 5  |
| Şekil 1.3.  | Lignin yapısı.....  | 6  |
| Şekil 1.4.  | Lignoselüloziklerden çözünürleştirilen ürünlerin yapılarına model olarak etilen glikolden "Sulu Faz Reformlama" ile $H_2$ eldesinde seçiciliği belirleyecek olası tepkime süreçleri (Shabaker ve ark., 2004)..... | 18 |
| Şekil 1.5.  | Karbon partiküllerinin oluşumunun muhtemel tepkime süreçleri.....   | 19 |
| Şekil 3.1.  | Gazlaştırmada kullanılacak yüksek basınç reaktörü.....  | 35 |
| Şekil 4.1.  | Buğday samanının $150^\circ C$ 'de 4061 psi $CO_2$ atmosferinde hidrolizi sonucu oluşan polisakkarit fraksiyonları.....   | 39 |
| Şekil 4.2.  | $150^\circ C$ 'de 4061 psi $CO_2$ atmosferinde 45 dk'da yapılan hidroliz deneyinden elde edilen çözeltilerin polisakkarit içeriği; katalizör: %10'luk $WO_3/ZrO_2^1$ .....  | 40 |
| Şekil 4.3.  | Katalizörlü ve katalizörsüz ortamda $250^\circ C$ 'de iki saat süreyle yapılan gazlaştırma sonrası sulu çözeltideki TOC değerlerinin karşılaştırılması.....   | 54 |
| Şekil 4.4.  | İşlem görmemiş buğday samanı ile $250^\circ C$ -subkritik su ile hidrolizden sonra kalan buğday samanının FTIR spektrumları.....  | 58 |
| Şekil 4.5.  | %5 Pd (aktif karbon) katalizörünün deney öncesi SEM görüntüsü.....  | 59 |
| Şekil 4.6.  | %5 Pd (aktif karbon) katalizörünün deney sonrası SEM görüntüsü.....   | 59 |
| Şekil 4.7.  | %5 Pt (aktif karbon) katalizörünün deney öncesi SEM görüntüsü.....  | 60 |
| Şekil 4.8.  | %5 Pt (aktif karbon) katalizörünün deney sonrası SEM görüntüsü.....   | 60 |
| Şekil 4.9.  | %5 Ru (karbon) katalizörünün deney öncesi SEM görüntüsü.....  | 61 |
| Şekil 4.10. | %5 Ru (karbon) katalizörünün deney sonrası SEM görüntüsü.....   | 61 |

|  |    |
|--|----|
| Şekil 4.11. %5 Pt (karbon) katalizörünün TEM görüntüsü.....  | 62 |
| Şekil 4.12 Buğday samanındaki ligninin yapısı.....   | 64 |
| Şekil 4.13. Buğday samanının 250°C’de hidrolizi sonucu oluşan hidrolizatın GC/MS spektrumu.....  | 65 |
| Şekil 4.14 Buğday samanı hidrolizatının 250°C sıcaklıkta Pt, Ru, Pd ve Raney Ni katalizörleri ile gazlaştırması sonunda geriye kalan hidrolizatın GC/MS spektrumu..... | 66 |

**1. GİRİŞ**

Fosil yakıt kaynaklarının yakılması sonucu atmosfere tek yönlü olarak karbondioksit salınması nedeniyle yenilenebilir biyokütleden yakıt eldesi ve fosil türevli yakıt kullanımının azaltılarak yerine biyoyakıtların ikame edilmesi uluslararası ve ulusal kararlarla teşvik edilmektedir. Biyokütle kaynakları büyük teknik potansiyel ve çevre dostu özelliklerine sahip olması açısından önemlidir. Tarımsal atıkların ucuzluğu, atmosferdeki karbondioksit gazını kullanarak oluşma nitelikleriyle enerji üretiminde kullanıldığında, atmosferdeki sera gazı artışına katkıda bulunmayışı ve gıda maddesi olarak insanlar tarafından tüketilmeyenler sınıfına girdiği için lignoselülozik biyokütlenin enerji alanında değerlendirilmesi cazip görünmektedir.

Biyokütleyi sentetik malzemelerden ayıran en önemli özellik yenilenebilir olmalarıdır. Ayrıca doğal olarak yetişmeleri, bazı iklimsel dış etmenlerin kimyasal ve biyolojik özelliklerin farklı oluşmasına neden olmaktadır. Bu durum sadece türler arasında değil, hatta aynı bitkisel materyalin değişik kısımlarında (dal, gövde, kök) oluşabilmektedir.

Biyokütleyi hammadde olarak kullanan endüstri dallarında örneğin selüloz, kağıt ve orman ürünleri endüstrisinde heterojenliğin en aza indirilmesi için genel olarak benzer genetik veya kimyasal özellik gösteren materyaller aynı grup içinde sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırma, çok değişik olarak yapılabilmekte ve bazı alt gruplara ayrılabilir. Bu sınıflandırma, çok değişik olarak yapılabilmekte ve bazı alt gruplara ayrılabilir.

Odonlar, kimyasal içerik olarak yaklaşık %90-99 oranında üç doğal polimerden; selüloz, lignin ve hemiselülozdan oluşmaktadır. Ayrıca, daha az oranda olmak üzere (%1-10) inorganik (kül) ve organik bazı renk, koku vb., ekstraktif maddeler de bulunmaktadır. Monomerik şekerlerin belli bir düzenlenme şeklinde bir araya gelerek oluşturduğu selüloz ve hemiselülozların (polisakkarit) oranı kaynağa göre değişmekle birlikte yaklaşık %70-75 civarındadır. Polisakkaritler, enzimler veya kimyasal işlemler yardımıyla yapı taşlarına dönüştürülebilmektedirler. Monomerik şekerlerden daha sonra yakıt değeri bulunan ve sıvı petrol ürünlerine eşdeğer özellikte birçok kimyasal ürün elde edilebilmektedir (Şahin ve ark, 2007).

Odunsu ve otsu lignoselülozik bitkisel materyalde %10-30 oranında bulunan lignin, kimyasal olarak şeker üniteleri içermediğinden, sakkarifikasyon/fermentasyon yardımıyla sıvı yakıtlara dönüştürülemez. Lignoselülozik materyalin prosesi esnasında (kağıt üretimi) kalıntı olarak oluşan lignin genellikle doğrudan yakılmaktadır.

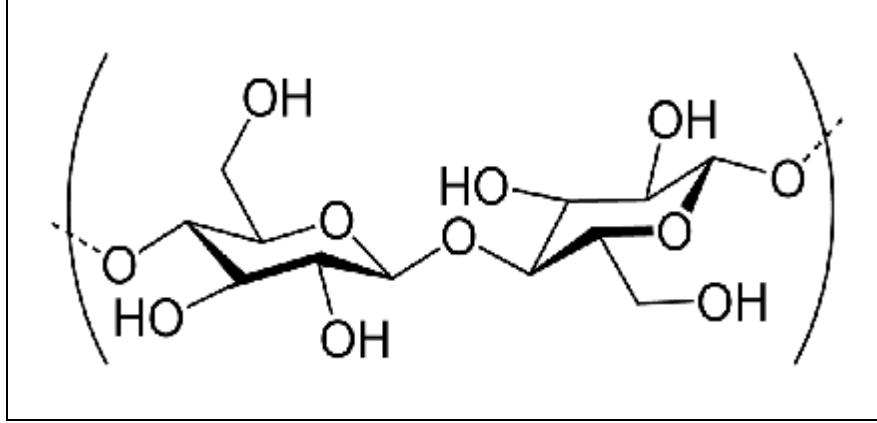
Polisakkartilerin beş ve altı karbonlu monomerik şekerlerine dönüştürülmesi ve bunların uygun mayalar ile fermente edilerek enerji değeri bulunan yakıtların elde edilmesi, son zamanlarda üzerinde durulan konuların başında gelmektedir. Bu dönüşüm proseslerinin geliştirilmesi ve daha verimli hale getirilmesi üzerine yoğun çalışmalar halen devam etmektedir. Özellikle, hammaddenin yoğun bulunduğu bölgelerde ekonomik olarak biyokütleden petrol ürünlerine eşdeğer enerjinin üretilebileceği üzerine görüşler bulunmaktadır (Skog ve Rosen, 1997; Anon).

Başarılı bir kimyasal işlemin uygulanabilmesi için öncelikle hammaddenin kimyasal özelliklerinin yakından bilinmesi gereklidir.

### **1.1. Lignoselülozik Materyalin Kimyasal Yapısı**

Canlılar dünyası dediğimiz biyosferde yaklaşık  $27 \times 10^{10}$  ton karbon canlı organizmalara bağlı halde ve bunun %99'dan fazlası bitkisel materyallerde bulunmaktadır. Bitkilerdeki karbonun yaklaşık %40'ı ise selülozdan oluşmaktadır. Bu bakımdan, selüloz, yeryüzünde en fazla bulunan doğal polimerdir ve ilkel bitkilerden (Algler, yosun, eğrelti otu vb.) yüksek organizasyonlu bitkilere (odunlar) ve bazı bakterilere kadar çok geniş bir yayılım göstermektedir.

Selüloz (Şekil 1.1) en fazla ve saf halde (< %95) pamuk bitkisinde bulunmaktadır. Diğer lignoselülozik bitkilerde (odun, ziraat bitkileri ve otlar) lignin, hemiselüloz ve ekstraktifler gibi kimyasal bileşiklerle birlikte %30-70 oranında, morfolojik bakımdan daha az gelişme gösteren yosun, algler gibi bitkilerde ise daha az oranda (%10-40) bulunmaktadır (Şahin, 2001).



Şekil 1.1. Selüloz,  $\beta$ -Dglukoz polimeri

Selülozdan sonra bitki dünyasında en fazla bulunan doğal polimer lignindir. Hücre çeperindeki esas görevi, yapıştırıcı özelliğinden dolayı, selüloz liflerini bir arada tutmak olarak özetlenebilir. Ligninin polimerik yapısının büyük kısmını üç alkol; sinapil, p-kumaril ve koniferil oluşturur. Bu yapıtaşlarındaki reaktif gruplar, alifatik veya aromatik hidroksil gruplarının reaksiyonu ile oldukça karmaşık üç boyutlu kompleks bir fenilpropan polimeri şeklinde lignin makro molekülünü oluşturmaktadır (Fengel ve Wegener, 1984; Sjostrom, 1993). Fakat, polimerik yapıyı oluşturan yapıtaşları, fonksiyonel gruplar ve bağlanma şekilleri büyük ölçüde açıklanabilmiş olmasına rağmen, ligninin kimyasal formülü hala tam olarak yazılamamaktadır.

Basit şekerlerin değişik tarzda bağlanması ile oluşan hemiselülozlar, odunlarda yaklaşık %20-30 oranında bulunmaktadır. Hemiselülozların yapısını çok değişik monomerik şekerler oluşturmaktadır. Polimerik yapıları, selüloza göre oldukça açık (amorf) ve düzensiz (dallanma) olmasından dolayı, düz zincirler şeklinde düzenlenmiş selüloza göre reaksiyonlara daha duyarlıdır. Değişik konsantrasyondaki alkali ve asidik çözeltilerde daha kolay reaksiyon vererek çözünebilirler. Hemiselülozlar odunsu ve otsu bitkisel materyalde miktar ve tür olarak farklı oranlarda bulunmaktadır.

Odunsu materyallerin en önemli bileşenlerinden birisi olan lignin, son derece kompleks bir polimerdir. Ligninin biyolojik olarak bozunması oldukça güç olup, hücre duvarının istenen diğer kısımlarının biyolojik olarak kullanılabilirliğini

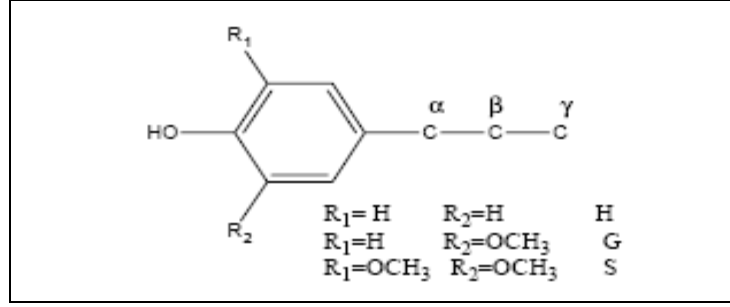
azaltmaktadır. Şimdiye kadar lignini tek karbon kaynağı olarak kullanabilen hiçbir mikroorganizma bulunamamıştır.

Ligninin kendisi bir karbonhidrat olmamasına karşın doğada daha çok selüloz ve hemiselüloz ile bir arada bulunduğundan karbonhidratlar içinde incelenir. Temel yapı taşı fenil propan bileşiği olan sinapil ve koniferil alkollerdir. Vejetasyon esnasında polisakkarit hücre membranı ve hücre alanı oda dolgusu olarak depolanır. Genç bitkide selüloz fazla iken bitki yaşlanıp kartlaştığında lignin miktarı artar. Kuru ot ve samanda (%13-17) yüksek oranda ligno-selüloz kompleksi halinde bulunur. Lignin hayvanlar tarafından sindirilemez (El gammal ve ark., 1997).

## **1.2. Lignin Yapısı**

Bitkide kök ve gövdenin odunsu yapısını oluşturan madde olarak bilinir. Odunun özü de denen su geçirmez bir yapıya sahiptir. Yaşlanmış ölü hücrelerin selüloz çeperleri üzerinde birikerek bitkiyi uygun olmayan çevre şartlarından korur (Martinez ve ark., 2001). Lignin bir glukozit olup kolayca glukoz ve aromatik bir alkole ayrıştırılabilmektedir. Bu glukozit koniferin olarak adlandırılır. Bu bileşikten elde edilen alkole de buna uygun olarak koniferil alkol denilmiştir (Strayer ve ark., 2002). Potasyum permanganat ile ligninin oksidasyonu sonucu “Hemipin asitleri ve türevleri” meydana gelmektedir (Sfountoulakis, 2002). İğne yapraklı ağaç odunları lignininden esas itibari ile “guayasil” kalıntısı taşıyan parçalanma ürünleri elde edilmesine karşın, yapraklı ağaç odunu lignininden yukarıdaki ürünlerin yanı sıra aynı seri içinde “şiringil” kalıntısı taşıyan ürünler de elde edilmektedir (Elke ve ark., 1997).

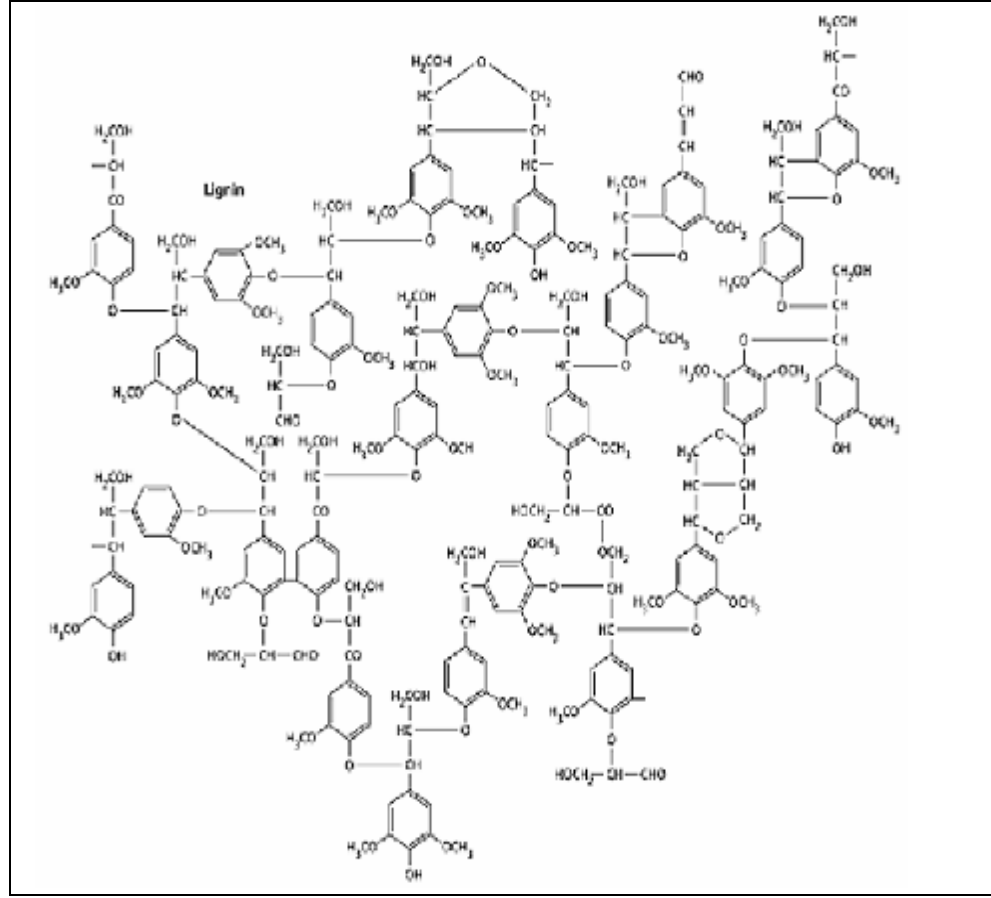
Lignin bir karbonhidrat olmamakla beraber fonksiyonları bakımından karbonhidratlara yakın bir madde, kimyasal olarak fenil propan türevleridir (Şekil 1.2). Hücrede sekonder çeper yapısına büyük oranda iştirak eder. Hücre çeperini oluşturan selüloz misellerin arasını amorf lignin doldurur ve böylece dokuda odunlaşma meydana gelir (Hirofimi ve ark., 1999). Parçalanma ürünlerinden anlaşıldığı üzere ligninin temel yapı taşı bir aromatik çekirdek ile bir propan zincirinden oluşmaktadır (Guiraud ve ark., 1998). Burada molekülün bazı yerlerinde çeşitli fonksiyonel gruplar bulunmaktadır.



Şekil 1.2. Fenilpropan yapısı. H:Hidroksifenil ünitesi; G:Guayasil ünitesi; S: Siringil ünitesi

Bu gruplar sayesinde çok çeşitli diğer birimlere bağlanabilme olasılıkları ortaya çıkmaktadır (Adosinda ve ark., 2002). Ligninin temel yapı taşı veya temel birimi fenil propan olarak adlandırılmaktadır. Fenil propan üyeleri çok çeşitli tarzlarda birbirlerine bağlanarak lignini meydana getirirler (Adosinda ve ark., 2001).

Fenil propandan iğne yapraklı ağaç odunları ya da yapraklı ağaç odunları ligninlerinin temel öğeleri olan koniferil veya sinapil alkoller oluşmaktadır. Ayrıca monokotiledonlarda kumaril alkol de görülmektedir. Ligninin kimyasal yapısını incelediğimizde birbirine yakın üç aromatik bileşikten meydana geldiğini görürüz.(Şekil 1.3) Bu maddeler koniferli alkol, sinapil alkol ve p-kumar alkoldür. Lignin asitlerle hidroliz olmaz. Bu alkoller içinde koniferli alkol esas bileşen olup, kozalaklı ağaçların lignininde %90, yayvan yapraklı ağaçların lignininde %50 oranında bulunur (Chrestini ve ark., 1998).



Şekil 1.3. Lignin yapısı

### 1.3. Biyokütle Kaynakları

Yerel ve yenilenebilir enerji kaynakları içinde yer alan biyokütle enerji kaynakları, dolayısıyla modern anlamda enerji dar boğazı da dikkate alınarak alternatif lignoselülozik özellikteki yıllık bitkilerin değerlendirilmesi olanakları araştırılmalıdır. Günümüzde bazı ülkeler ısı enerjisi, elektrik, biyogaz, hidrojen, etanol ve biyodizel enerjisi elde etmek amacıyla bazı bitkilerin tarımı yapıldığı bilinmektedir (Aksoy ve Acaroğlu, 1995).

Dünya yıllık bitki ve tarımsal artık miktarı yaklaşık olarak 2.273.080.000 tondur. Türkiye'de ise her yıl 36.940.000 ton tarımsal artık elde edilmekte olup bunun 18 milyon ton kadarı buğday sapı, 8 milyon tonu arpa sapı, 2.5 milyon tonu mısır sapı, 3 milyon tonu pamuk sapı, 2.5 milyon tonu ayçiçeği sapı, 200 bin tonu pirinç sapı, 240 bin tonu çavdar sapı, 300 bin tonu tütün sapı, 2 milyon tonu kendir-

kenevir, 200 bin tonu göl kamışdır (T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü Yayınları, Tarımsal Yapı ve Üretimi, Ankara, 1995).

Verilere göre, Türkiye dünyanın sayılı yıllık bitki üreticisi ülkeleri arasında bulunmaktadır.

#### **1.4. Buğday Samanının Özellikleri**

Buğday (*Triticum aestivum*), dünyada en çok yetiştirilen bitkilerin başında gelir. Yıllık dünya buğday üretimi yaklaşık 627 milyon tondur ve Türkiye buğday üretiminde dünyada 7. sırayı almaktadır. Türkiye'de 2005 yılında 10 milyon hektar alanda buğday ekimi yapılmış olup, 21 milyon ton üretim sağlanmıştır. Buğdaydan elde edilecek saman, hasat edilen buğdayın türüne, iklime ve zirai koşullara bağlı olmakla birlikte ortalama 1 kg buğday eldesine karşılık 1,3 kg saman açığa çıkmaktadır (Montane ve ark., 1998).

Buğday sapı, bağlantı yerlerinden boğumlarla ayrılmış, dik ve silindirik şekilde gövdelerdir. Saplar genelde altı iç-boğuma sahip olup cinslerine, iklime ve toprağın durumuna bağlı olarak 0,5 ile 1,5 metre arasında uzunluğa ulaşırlar. Lignoselülozik lif yapıları, dolayısı ile odunu andıran buğday sapları gibi tahıl sapları tarihsel olarak kağıt hamuru ve kağıt yapımında geniş olarak kullanıldılar. Fakat Kuzey Amerika ve Avrupa'nın büyük bir kısmında odundan kağıt hamuru üretimi çok ekonomik duruma geldiği için buğday saplarının kağıt endüstrisindeki kullanımı zarar görmüş ve azalmıştır. Çoğu Asya, Güney Amerika ve Doğu Avrupa ülkeleri hala tahıl saplarını kağıt hamuru üretiminde kullanmaktadırlar (Misra, 1983).

Türkiye kaynak olarak çok büyük buğday ve diğer tahıl sapları, kendir sapları ve diğer tarımsal atık potansiyeline sahiptir. Bu kaynaklar ve bunların dünya üretimindeki yerleri kıyaslanarak Çizelge 1.1'de özetlenmiştir.

Kağıt hamuru ve kağıt üretimiyle ilgili literatürlerde, buğday sapının yaklaşık olarak %50 bast ve sikleranşim lifleri, %30 paransima dokuları, %15 epidermal hücreleri ve %5 damarlardan oluştuğu bildirilmiştir. Morfolojik karakterleri açısından buğday saplarından elde edilen lifler odun liflerine kıyasla daha heterojendir. Odunla kıyaslandığında, buğday sapları hemen hemen aynı miktarda holoselüloza sahip olmalarına rağmen çok daha az alfa-selüloza sahiptirler. Pentozan

miktarı fazla olmakla birlikte lignin miktarı odundan biraz daha azdır (Çizelge 1.2). Sonuç olarak, buğday sapları kimyasal içerik bakımından yapraklı ağaçlara daha fazla benzemektedir.

Buğday sapları % 70-75 oranında holoselüloz içerir ki bunun yaklaşık olarak yarısı (% 35) alfa-selülozdur. Holoselüloz bitki dokularındaki suda çözünmeyen karbonhidratlar olarak tanımlanırlar ve alfa-selüloz (ya da basitce selüloz) ile hemiselülozdan oluşurlar.

Çizelge 1.1. Dünya (Atchison, 1993; Atchison, 1997) ve Türkiye (Bostancı, 1987) lif kaynaklarının potansiyeli

| Dünya<br>Lif Kaynakları                           | Dünya Yıllık Bitki<br>Sapı (kuru-ton) | Türkiye'nin Lif<br>Kaynakları | Türkiye Yıllık Bitki<br>Sapı (ton) |
|---|---------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| Tahıl sapları(buğday,<br>çavdar, yulaf vs.)       | 1.145.000.000                         | Buğday sapı                   | 18.000.000                         |
| Diğer saplar (mısır,<br>tütün, pirinç, pamuk vs.) | 970.000.000                           | Arpa sapı                     | 8.000.000                          |
| Şeker kamışı                                      | 75.000.000                            | Pamuk sapı                    | 3.000.000                          |
| Göl kamışı  | 30.000.000                            | Mısır sapı                    | 2.500.000                          |
| Bambu   | 30.000.000                            | Ayçiçeği sapı                 | 2.500.000                          |
| Pamuk lifi  | 15.000.000                            | Kendir-kenevir                | 2.000.000                          |
| Jüt, kenaf, kendir                                | 10.900.000                            | Tütün sapı                    | 300.000                            |
| Papirus   | 5.000.000                             | Çavdar sapı                   | 240.000                            |
| Pamuk linteri                                     | 1.000.000                             | Pirinç sapı                   | 200.000                            |
| Esparto otu                                       | 500.000                               | Göl kamışı                    | 200.000                            |
| Sisal ve abaca<br>yaprakları                      | 480.000                               | Pamuk linteri                 | 100.000                            |
| Sabai otu   | 200.000                               | Pamuk şifi                    | 580.000                            |
| Odun  | 1.750.000.000                         | Asma çubuğu                   | 600.000                            |
| Toplam  | 4.033.080.000                         |                               | 38.220.000                         |

Çizelge 1.2. Seçilmiş odun ve odun olmayan hammaddelerin lif uzunlukları ve kimyasal özellikleri (Atchison, 1993; Atchison, 1997; Mabee ve Roy, 1999)

| Lif Kaynakları | Ortalama lif uzunluğu (mm) | Selüloz (%) | Lignin (%) | Hemisüloz (%) | Kül (%) | Silikat (%) |
|----------------|----------------------------|-------------|------------|---------------|---------|-------------|
| Buğday Sapı    | 1,5                        | 50-52       | 16-20      | 26-30         | 5-10    | 4,8         |
| Pamuk sapı     | 1                          | 50,9        | 21-25      | 26,7          | 1-4     |             |
| Pamuk Linteri  | 7                          | 80-85       | 2-5        |               | 0,8-2   |             |
| Yağ Keteni     | 30                         | 47          | 23         | 25            | 5       | -           |
| Arpa Sapı      | -                          | 47-48       | 14-15      | 24-29         | 5-7     | 3-6         |
| Yulaf Sapı     | -                          | 44-53       | 16-19      | 27-38         | 6-8     | 4-6,5       |
| Çavdar Sapı    | -                          | 50-54       | 16-19      | 27-30         | 2-5     | 0,5-4       |
| Şeker Kamışı   | 1,7                        | 53-56       | 19-24      | 27-32         | 2-5     | 2-4         |
| Pirinç Sapı    | 0,5-1,0                    | 42-46       | 12-15      | 24-30         | 15-20   | 10-18       |
| Kendir (bast)  | 25                         | 61          | 10         | 23            | 2       | -           |
| Kendir (core)  | 0,8                        | 34          | 21         | 38            | 1       | -           |
| Kenaf (bast)   | 2,6                        | 47-57       | 15-19      | 23            | 1,7-5   | -           |
| Titrek Kavak   | 1,0                        | 49          | 21         | 29            | 0,4     | -           |
| Banks Çamı     | 3,0                        | 42          | 29         | 29            | 0,2     | -           |

Selüloz bulunduğu bitkiye bağlı olmaksızın aynı kimyasal yapıya sahiptir (D-glukopiranoz ünitelerinin doğrusal polimerleri). Hemiselüloz ise genelde birden fazla tek tip şeker ünitelerini (heksoz ve pentozanlar) içinde bulunduran, çoğunlukla dallanmış polimerdir. Hemiselülozlar bitki çeşitlerine göre oluşturdukları bloklar ve yapılar itibarıyla farklılıklar gösterir. Buğday saplarında dokunun %30-40'ını hemiselüloz oluşturur. Hemiselüloz fraksiyonunun önemli bir kısmı pentoz ya da diğer beş karbonlu şekerlerden oluşur. Bu beş karbonu içeren polimerler pentozanlar olarak anılırlar. Hemiselülozlar ısı ve alkalilere karşı selülozdan daha hassastırlar (Bostancı, 1989 ve Atchison, 1997).

Buğday saplarındaki lignin miktarı ise yaklaşık olarak %20'dir. Ligninler son derece karmaşık, şekillenmemiş ve fenolik gruplardan oluşmuş doğal bir polimerdir. İğne yapraklı ağaçlardaki, yapraklı ağaçlardaki ve tarımsal bitkilerdeki lignin bazı kimyasal farklılıklar gösterir. Tarımsal bitki dokularında, lignin selüloz lif duvarları arasında ve içerisinde sertliğin oluşmasını sağlayan madde (stiffening agent) görevine sahiptir. Bitki yapısındaki organik olmayan maddeler, kül olarak anılırlar ve küller bitkinin 575°C'de yakıldıktan sonra geride kalan mineral kalıntılarıdır. İşlenmemiş saplardaki kül miktarı %4 ile %8 arasında olup, bunların çoğunu ise silikatlar (%3-7) oluşturmaktadır (Atchison,1997).

Buğday sapları nötr çözücülerle uzaklaştırılabilen düşük molekül ağırlıklı maddeler de içerir. Ekstraktif olarak anılan bu maddeler fenoller, yağlar, yağ asitleri ve vaks gibi farklı grup maddeleri içerir. Eksraktifler, içerisinde buldukları dokuya özel karakterler kazandırır (renk, su itici özellik, tamponlama kapasitesi, vb.). Bazı eksraktifler işleme esnasında yüksek sıcaklıklara maruz kaldıkları zaman bir takım kimyasal değişikliklere uğrarlar (lif kurutma ya da levha preslenmesi esnasında). Buğday saplarındaki suda çözülebilen ekstraktif madde miktarı %8 civarındadır.

### **1.5. Gazlaştırma İhtiyacı**

Yıllardır, petrol malzemesindeki sabit gerileme ile ilgili tasa bu değerli mal için isteği arttırmakla birlikte araştırmacıları kimyasal hammaddeler kadar iyi olabilecek alternatif enerji kaynaklarını aramaya itmiştir. Bu kaynaklardan biri biyokütledir. Biyokütle yenilenebilir ve hazır olarak ulaşılabilecek bir enerji kaynağıdır.

Hidrojen çok ilgi çekici bir enerji kaynağı olarak tanımlanmaya başlanmıştır (Nath, 2003). Ne yazık ki, birçok teknoloji hidrojen kaynağı olarak halen fosil yakıtlara güvenmektedir. Hidrojen geliştirme teknolojileri üzerine yapılan yaygın araştırmalar artmaktadır. Birkaç proses biyokütleden hidrojen üretimi için araştırılmaktadır. Var olan yaklaşımlardan biri biyokütlenin pirolizini içermektedir. Diğer bir teknoloji ise biyokütlenin gazlaştırılmasıdır. Bu prosesler katalizör varlığında olsa bile yüksek sıcaklıklar (673-1100 K ) gerektirmektedir.

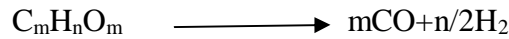
Biyokütlenin hidrotermal prosesi ve ilişkili olduğu model bileşiklerden hidrojen üretiminin mümkün olduğu teknolojilerde literatürde yer almaktadır. Sinag

ve ark., (2003, 2004), süperkritik suda glukozun hidroprolizini çalışmışlardır. Potasyum karbonat varlığında, süperkritik su koşullarında CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> nin yüksek verimde, CO'in ise düşük verimde olduğunu söylemişlerdir. Bozunan bileşikler, sıvı içinde furfural, fenoller ve asit gibi yan ürünler olarak tanımlanırlar. Antal ve ark., (1990, 1991) odunun hidrotermal prosesini çalışmışlardır; mekanizmalarını odun karbonhidrat bileşenlerinden bozunan ürünlerin biçimlenmesi olarak önermişlerdir.

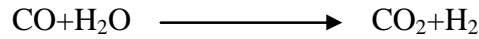
Odunsu biyokütleden gazlaştırma prosesi etkili bir dönüştürme teknolojisi olarak kabul edilen bir atılımdır. Elde edilen gazların uygulamaları çok geniştir, gaz tribünlerinde, yakıt hücrelerinde ve kimyasal sentezlerde kullanılmaktadır (Yoshida ve ark., 2003).

Dumesic ve ark., (2002) ilk kez model biyokütle olarak seçilen oksijenli bileşiklerin sulu faz reformlaması ile ilgili çalışma yapmışlardır. Akışkan tip reaktör içinde, gazlaştırma ya da pirolizden daha düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 500 K) hidrojen üretimi kapasitesini ispatlamışlardır. Şekerlerden daha indirgen olan moleküllerin (metanol ve etilen glisol) sulu faz reformlamasının en yüksek hidrojen seçiciliğine sahip olduğunu söylemişlerdir. (Cortright ve ark., 2002; Shabaker ve ark., 2003). Dumesic'in grubu, iki reaksiyonun hidrojen verimini arttırdığını ileri sürmüşlerdir.

Reformlama reaksiyonu (C-C bölünmesi)



Su-gaz değişim reaksiyonu (WGS)



Bu tarihe kadar APR ile ilgili çalışmalar biyokütleden çıkarılabilecek glukoz ve sorbitol gibi model bileşikleri üzerine yapılmıştır. Literatürde hidrojen üretimi için kapsamlı bir APR çalışması rapor edilmemiştir.

Şimdiye kadar, etilen glisol gibi bileşikler üzerine APR kullanılarak yapılan hidrojen üretimi sonuçları teşvik edicidir. Bununla birlikte, çeşitli kompozisyonlarından dolayı lignoselüloziklerin APR çalışmalarının temsili bileşiklerinkinden daha karmaşık olabileceği sanılmaktadır.

Tipik APR sıcaklıklarında lignoselüloziklerin ön (preliminary) kırılımı hidroliz boyunca ilerlemelidir. Hidroliz tepkimeleri ortamdaki asit ve bazın varlığında daha hızlı gerçekleşmektedir. Asidik ortamdaki hidroliz sonucu karbonhidratlardaki glukozidik bağların monomerlerine bölünmesi gerçekleşmektedir. Bu proses, etanol fermantasyonu için biyokütleden şeker ekstraktesi amacıyla kullanılmıştır (Sjostrom, 1999). Yükseltilmiş sıcaklıklarda (160°C'den 280°C'e) uzun süreli asit ile sürdürülen muamelenin 5-hidroksimetilfural(6) ve 2-furalaldehit(5) gibi ürünlerin ayrışmasına sebep olduğu gözlenmiştir (Maloneyve ark., 1985). Diğer taraftan, alkali ortam, genel olarak, sadece aldoz ve ketozların yeniden düzenlenmesine sebebiyet verir. Bunun yanında, bazların yüksek konsantrasyonunda biyokütle içinde selüloz ve hemiselülozu beraber toplama olarak bilinen (peeling reaction of holocellulose) olay katalizlenebilmektedir. (Sjostrom, 1999; Smook, 1992).

Genel olarak, dallanmış yapılar ve düşük polimerizasyon derecesinden dolayı hemiselülozlar hidrolize selülozdan daha duyarlıdır. Beklenildiği gibi, biyokütlenin hemiselüloz fraksiyonu selüloz fraksiyonundan daha hızlı ayrışır. Bu, Tran ve Chamber tarafından 1986 yılında gözlenmiştir.

Süperkritik su gazlaştırma prosesi, klasik gazlaştırmalar ile karşılaştırıldığında, yaklaşık 400°C sıcaklık gibi daha düşük sıcaklıklarda yüksek gazlaştırma etkisi avantajına sahiptir. Proses yüksek basınçta olduğunda daha küçük reaktör hacimleri kullanılabilir ve oluşan basınçlı gaz ürünleri önemli enerji korunumu içinde basınçlı depo tanklarına depolanabilir. Su, kritik sıcaklığı üzerinde ve yakınında 374°C ve 22,1 MPa basınçta yoğunluk, dielektrik sabiti, iyon ürünleri, viskozite, difüzyon, elektrik iletkenliği ve çözücüye karşı dirayet gibi benzersiz özelliklere sahiptir. Süperkritik su özellikleri sıvı sudan çok farklıdır. Süperkritik suyun dielektrik sabiti ve hidrojen bağlarının sayısı daha düşüktür ve bağ kuvvetleri daha zayıftır. Süperkritik su organik çözücüler gibi davranır bu sebepten dolayı organik bileşiklerle tamamen karışabilir. Daha da fazlası gazlar, süperkritik su içinde karışabilir ve böylece süperkritik reaksiyonu çevreci tek bir akışkan fazda dönüştüren kimyasal olarak yürütmek adına bir fırsat sunar. Dönüştürme koşulları altında çoklu faz başka türlü meydana gelebilir. Süperkritik su içinde biyokütle gazlaştırması yüksek gazlaştırma etkisi, yüksek molar hidrojen fraksiyonu ve diğer biyokütle dönüştürme

metotları ile karşılaştırıldığında kurutma prosesine ihtiyacı olmaması gibi birçok avantaja sahiptir.

Son 10 yıl içerisinde süperkritik su içinde gerçek biyokütle ve biyokütle model bileşiklerinin gazlaştırılması için çok geniş çalışmalar geliştirilmiştir (Yu ve ark., 1993; Yoshida ve ark., 2004).

### **1.6. Gazlaştırmada Kullanılan Katalizörler ve Özellikleri**

Daha önceki araştırmacılar, süperkritik su içinde hidrojen üretimi için aktif karbon, metaller ve alkaliler gibi bazı materyal çeşitlerinin biyokütle gazlaştırmasını katalizleyebileceğini göstermişlerdir. APR sürecinde suda çözülmüş karbonhidratların moleküler yapılarında C-C, C-H ve/veya O-H bağlarının kırılması için ilgili kısımların katalizör yüzeylerine uygun geometri ile adsorbe olmaları gerekmektedir. Moleküler bozunma sırasında oluşan CO katalizör yüzeyine yoğun olarak adsorplanırsa katalizörün aktivitesini düşürür. Hidrojen oluşumuna seçici iyi bir katalizör C-C bağlarının kırılmasını aktive ederken, aynı zamanda su-gaz değişim tepkimesini deaktifte ederek katalizör yüzeyindeki CO'nun ayrılmasını sağlamalıdır. Ayrıca bu katalizörün C-O bağlarının kırılmasını ve CO ile CO<sub>2</sub>'nin hidrojenasyonunu aktiflememesi gerekir. Aktif karbon, alumina, silika, zirkonia, TiO<sub>2</sub> gibi destekler üzerine tutturulmuş çeşitli kıymetli metal katalizörleri içinden karbon desteğine yüklenmiş Pt, hidrojen seçiciliği, dolayısıyla verimi açısından en iyi sonucu vermiştir (Huber ve Dumesic, 2005). Kıymetli metallere alternatif olarak daha ucuz katalizör seçenekleri içinde Raney Ni-Sn alaşımı da hidrojen seçiciliği açısından %3 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörüne eşdeğer sonuçlar vermiştir (Huber ve Dumesic, 2006). Bu Raney Ni katalizörleri APR koşullarında çabucak tortulaşma gösteren destekli Ni katalizörlerinden (Shabaker ve ark., 2004) daha yavaş deaktifte olmasına rağmen, 500 K yakınındaki sıcaklıkta oksijenli hidrokarbonların seyrelmiş çözeltilerinin APR prosesi boyunca bir günlük çalışmada kısmen deaktifte olmuşlardır. Bu sulu ortam içindeki tortulaşmaya ek olarak, Ni-bazlı katalizörler oksidasyona karşı savunmasızdır ve reaktör içindeki atık su filtrelendiğinde metal kayıpları olur. Sonuç olarak, Ni-bazlı katalizörler hammadde molekülleri ile kuvvetli

etkileşimlere karşı savunmasızdır ve APR prosesinin reaksiyon ara ürünleri kok oluşumuna neden olduğu söylenmiştir.

APR tekniğine ilişkin geliştirme çalışmaları bugüne kadar sadece hidrojen üretimine yoğunlaşmakla birlikte katalizörler ve proses koşullarında yapılacak değişiklikler ile Fischer-Tropsch yöntemine uygun sentez gazı kompozisyonu da ( $H_2:CO = 2:1$ ) elde etmenin mümkün olduğu gösterilmektedir (Soares ve ark., 2006).

Farklı karbon substratları 34.5 MPa ve 873 K'de 1.2 M'lık glukozun gazlaştırılması için kullanılmıştır. Bütün karbon gazlaştırılma deneylerinde katalizör kullanımıyla gazlaştırmada önemli artış görülmüştür. Nikel katalizörü sudaki organik bileşiklerin gaz ürünlere dönüşümünü katalizlemektedir (Minowa ve Ogi., 1998; Minowa ve ark., 1998; Minowa ve ark., 1998). Glukoz ve selülozun gazlaştırılmasındaki gaz verimi, süperkritik su içinde  $ZrO_2$  katalizörü ile artabilir (Watanabe ve ark., 2002). Sato (2003), 673 K sıcaklıkta hidrojen verici ajan olmadan destekli değerli metal katalizörleri varlığında lignin gibi alkilfenonların gazlaştırılmasını çalışmıştır ve alkilfenonların ayrışma aktivitesi üzerine katalizör etkisinin  $Ru/\gamma\text{-alümina}$ ,  $Rh/\text{karbon}$ ,  $Pt/\gamma\text{-alümina}$ ,  $Pd/\text{karbon}$  ve  $Pd/\gamma\text{-alümina}$  şeklinde olduğunu göstermiştir. Yüksek  $CH_4$  verimi, selüloz, organosol ve lignin süperkritik suda gazlaştırıldığında rutenyum katalizörü varlığında elde edilmiştir.  $K_2CO_3$ ,  $KOH$ ,  $NaOH$  ve  $Na_2CO_3$  gibi alkaliler CO yerine  $CO_2$  ve  $H_2$  oluşumu ile su-gaz değişim reaksiyonunu katalizlemektedir. Alkali tuzların etkisi basit bir baz etkisi olabilir (Kruse ve Gawlik., 2003).  $Na_2CO_3$  selülozun ayrışma sıcaklığını düşürmüştür, kömürleşmiş kalıntıyı engellemiştir ve daha fazla sulu faz ürünler oluşturmuştur (Minowa ve ark., 1998).

Süperkritik su içinde Pt gibi soy metaller kullanılarak 2002 yılında bir atılım gerçekleştirilmiştir. Cortright ve arkadaşları, platinyum bazlı katalizör kullanarak APR prosesinde  $227^\circ C$ 'e yakın sıcaklıkta şekerlerden hidrojen üretebileceğini ispat etmişlerdir. Etilen glikol gibi birçok biyokütle çıkarılan materyaller su içinde çözülebilirdir ve hidrojen eldesi prosesi için kullanılabilir.

Lignin gazlaştırmasında  $Ru/C$  en etkin katalizör olmasına karşın hidrojen seçiciliği en düşük olanıdır. Rutenyumun metal yüzeyi metanizasyon için aktiftir. Bundan dolayı,  $Ru/C$  katalizörlü lignin gazlaştırılmasının gaz kompozisyonunda

termodinamik dengeye 673 K sıcaklıkta ulaşılmıştır. Metal katalizörü üzerine hidrojen bazlı gaz verimi karbon bazlı olandan daha geniştir. Diğer bir taraftan Pd/C hidrojen seçiciliği yüksek olduğu halde lignin gazlaştırılmasında aktif değildir. Bunlar ligninin başlangıçta hidrojen ve karbonmonoksit dönüşüğünü ve daha sonra hidrojen ve karbonmonoksit arasında metanizasyon tepkimesinin gerçekleştiğini göstermektedir. Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü de yüksek gazlaştırma aktivitesi göstermektedir.

Grup 8 metalleri genellikle C-C bağlarını kırmaya yatkın olduğundan araştırmalarda destekli Pt katalizörleri alümina taşıyıcı olarak kullanıldığında soy metal olmayan ve diğer soy metallerden daha yüksek reformlama aktivitesini sergilemiştir. Metanolun hidrojen üretiminde, buhar reformlaması için, bakır bazlı katalizörler etkili olduğu halde (Mario ve ark., 2007) C-O bağ kırılımından önce C-C bağ kırılımını sağlayan katalizörlerin egemen olduğu gliserolun sulu faz reformlaması için bu katalizörler etkili değildirler. Aynı zamanda katalizör desteği gliserolun reformlamasının aktivitesini de etkiler. Bazı çalışmalarda (Toshida ve ark.,2005) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> üzerine yüklenen Ru katalizörünün aynı taşıyıcı üzerine yüklenen Pt'den daha yüksek reformlama aktivitesi gösterdiği belirtilirken alümina destekli Ru katalizörünün buhar reformlamada gliserol dönüşümünde en düşük aktiviteyi gösterdiği ileri sürülmüştür.

Gliserolun reformlama prosesi boyunca C-O bağı ya da C-C bağ kopmasından önce adsorbe ara ürünlerin oluştuğu ve adsorbe ürünlerin metal-oksijen bağı yada metal-karbon bağı oluşumu ile metal yüzeyinde oluştuğu düşünülmektedir. (Mario ve ark., 2007). Platin katalizörü ise, metal-karbon bağ oluşumuna metal-oksijen bağ oluşumundan daha dayanıklıdır (Jeff, Manas, 2002). Bitter, karbon oluşumunun hem destek hem de metal üzerinde meydana geldiğini söylemiştir ( Bitter ve ark., 1999). Sadece “temiz” Pt daha iyi katalitik aktivite gösterir (Samarjai ve Zaero, 1982).

Alümina üzerine tutturulmuş platinin hidrojen üretimi için çok seçici bir katalizör olduğu Dumesic ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ileri sürülmüştür. Pt, C-C ve C-O bağlarının kırılmasını, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve diğer alkanların oluşumunu, dehidrojenasyon ve hidrojenasyon reaksiyonlarını katalizleyebilir. Ayrıca platin H<sub>2</sub> ve CO'den su-gaz değişimi reaksiyonunu da katalizlemektedir.

Pd katalizörlü su-gaz değişim reaksiyon hızı Pt katalizörlüden daha düşüktür (Schumacher ve ark., 2005; Grenoble ve ark., 1981), C-C bağ kırılım hızı etan hidrolizi içinde Pd ve Pt bazlı katalizörler için aynıdır (Sinfelt, 1973). Böylece Pd katalizörlü APR çalışmasında hız belirleyici basamak su-gaz değişim reaksiyonu olabilir ve bir yol olarak Pd bazlı katalizörlerinin aktiviteleri demir oksit gibi su-gaz değişim yürütücüsü eklenerek geliştirilebilir.

Davda ve ark., (2003) glukoz model bileşiği gibi etilen glikolun gazlaştırılmasını 2,2 MPa basınçta ve 483 K sıcaklıktan 498 K sıcaklığa kadar silika destekli nikel, rutenyum, paladyum, platin ve rodyum katalizörleri kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Katalizörlerin, gaz ürünleri oluşturma etkinlikleri Ru>Rh-Pt>Ni-Pd şeklindedir. Hidrojen etkinliği sırası Pd>Pt>Ni>Ru>Rh şeklindedir ve alkan duyarlılığı tam tersidir. Rutenyum, C-C bağlarını kırmada çok etkilidir. Gaz ürünlerin oluşumu, su-gaz değişimine ve metan reaksiyonlarındaki metallerin katalitik özelliklerine dayanmaktadır.

Katalizör kullanılması glukozun hidrotermal gazlaştırma prosesini geliştirmiştir. Düşük gazlaştırma sıcaklıklarına ulaşılmıştır. Organik bileşiklerin hidrotermal işlemindeki aktif katalizörlerin etkinliği Elliott ve arkadaşları (1993, 1994) tarafından yoğun olarak çalışılmıştır. 350°C sıcaklık ve 21MPa basınçta Ni ve Ru katalizörlerinin test edilen organik bileşiklerin etkili gazlaştırmasında en iyi olduğu belirlenmiştir.

### **1.7. Sulu Faz Reformlaması (Aqueous Phase Reforming, (APR))**

Biyokütlelerin gazlaştırılmasında süperkritik ve subkritik suyun kullanılması için yapılan araştırmalar yaklaşık otuz yıl geriye gitmesine rağmen (Bobleter ve Consin, 1979; Model, 1985) sulu fazda reformlama (Aqueous Phase Reforming: APR) tekniğinin geliştirilmesine ilişkin çalışmalar oldukça yenidir (Cortright ve ark., 2002). Bu tekniği süperkritik ve subkritik su işlemlerinden ayıran özellik kullanılan sıcaklık (500-550 K) ve basıncın ( $1 \times 10^3$ - $5 \times 10^3$  kPa) oldukça düşük sayılabilecek değerlerde olmasıdır.

Sulu faz reformlaması (Aqueous Phase Reforming: APR) tekniği; sulu fazda, daha düşük sıcaklık ve basınçta gliserol, şeker ve şeker alkollerini gibi biyokütle

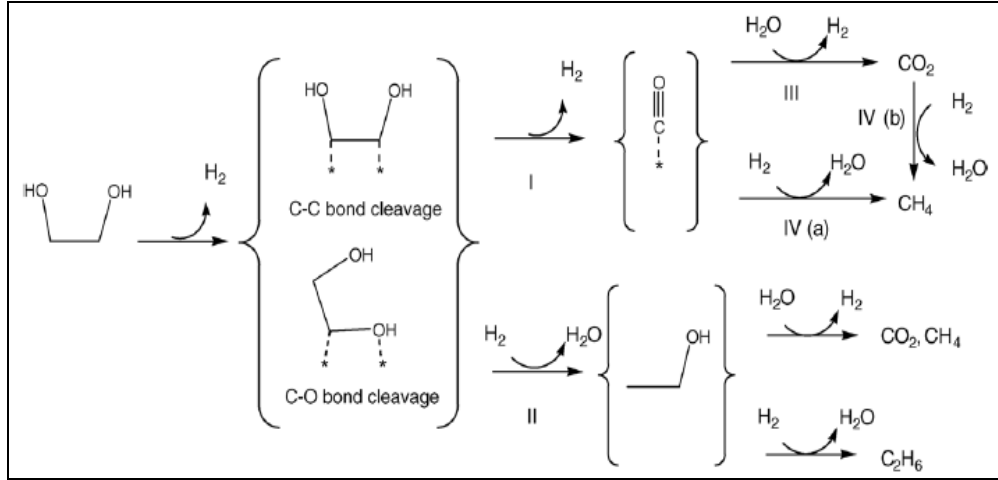
kaynaklı bileşikleri katalitik bozundurmaya uğratarak hidrojen ağırlıklı gaz ürünü elde etmede kullanılmaktadır. Prosesin ılımlı sıcaklık ve basınçta gerçekleşmesi önemli derecede enerji tasarrufu sağlarken, karbohidratların yüksek sıcaklıklarda geri dönüşümlü reaksiyonlar aracılığı ile karbonizasyonu önlenmektedir. Ayrıca, su-gaz dönüşüm reaksiyonu ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) ürünler lehinde ilerleyecek sıcaklık ve basınçta gerçekleştiğinden ağırlıklı olarak hidrojen oluşmakta, CO'in son gaz ürününün içindeki oranı ise düşük düzeylerde kalmaktadır (Davda ve ark., 2005).

Proses, şekerler, şeker alkoller ve gliserol gibi suda çözünebilir oksijenli bileşikler gerektirmektedir. Diğer biyokütle bileşenleri (selüloz, hemiselüloz, nişasta) kullanıldığında, bunların suda çözünebilir hale dönüştürülmesi gerekmektedir.

Karbonhidratların APR çalışması ile hidrojen üretiminin birçok avantajı vardır:

1. İlgilenilen oksijenli bileşikler yanıcı ve toksik değildir, depolanabilir ve güvenle taşınabilir.
2. APR, su-gaz değişim reaksiyonlarının uygun olduğu sıcaklık ve basınçta meydana gelir, bu tek kimyasal reaktör içinde düşük CO miktarlı hidrojen üretimini mümkün kılar.
3. APR düşük sıcaklıklarda meydana gelir ki bu da karbonhidratlar yükseltilmiş sıcaklıklara ısıtıldığında karşılaşılan istenmeyen ayrışma reaksiyonlarını minimize eder.
4. APR da biyokütle kurutulmadan kullanılabilir.

Bu nedenle APR tekniği suda çözünebilir şeker ve polialkoller ile benzeri materyalden özellikle hidrojen eldesine yönelik olarak geliştirilmekte olup (Davda ve ark., 2005; Huber ve Dumesic, 2006) bu konuda iki adet USA patenti alınmıştır (US Patent Appl. Nos: 0030170171 ve 0050207971).



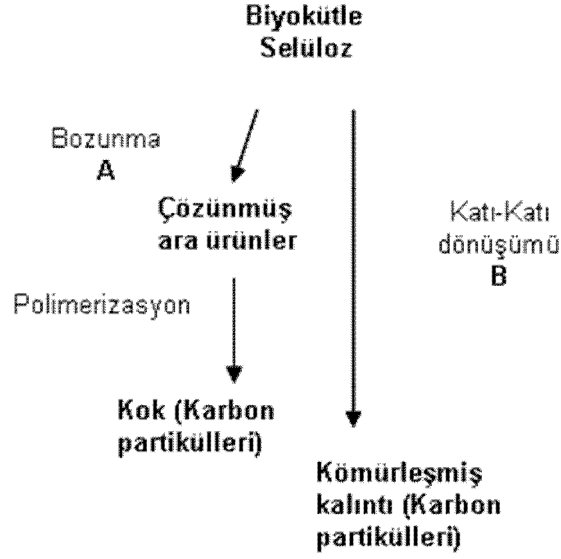
Şekil 1.4. Lignoselüloziklerden çözünürleştirilen ürünlerin yapılarına model olarak etilen glikolden "Sulu Faz Reformlama" ile H<sub>2</sub> eldesinde seçiciliği belirleyecek olası tepkime süreçleri (Shabaker ve ark., 2004).

APR ile suda çözündürülen ürünlerden H<sub>2</sub> eldesi amaçlandığında Şekil 1.4'te görüldüğü gibi I nolu süreç hakim kılınmalı, alkol ve alkanlara giden diğer süreçler ise uygun katalizör ve proses koşulları kullanılarak en düşük düzeye indirilmelidir.

### 1.8. Hidrotermal Biyokütle Gazlaştırmasında İstenmeyen Reaksiyon Kömürleşmiş kalıntı (Char) ve Kok Oluşumu

Hidrotermal biyokütle gazlaştırması (% 80 k/k) su bileşenli ıslak biyokütleden hidrojen ve/veya metan üretmek için umut veren bir teknolojidir. Bu proste, kok oluşumu genellikle çok düşüktür fakat düşük miktarları bile ısıtıcı değiştiricisinde kirlenme gibi bazı problemlere sebep olabilir.

Kömürleşmiş kalıntı örneklerinin süngerimsi yapısı daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelen buharlaşmaya (devolatilization) sebebiyet verebilir (Onay, 2007). Bunun anlamı kömürleşmiş kalıntı partikülleri direkt olarak katı selüloz ve biyokütlenin dönüşümü ile oluştuğudur (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Karbon partiküllerinin oluşumunun muhtemel tepkime süreçleri

Diğer bir taraftan ayrıca düzenli şekilli karbon kürelerinin hidrotermal oluşumu glukozun dar boyutlu dağılımı olarak bilinmektedir. Mi ve ark., (2008) 500°C’de 12 saat reaksiyon süresi boyunca gerçekleştirilen çalışmalarında, glukoz çözeltisi en fazla dönüşüm karbon mikroküreleri vermiştir. Bu glukozdan karbon küçük kürelerinin oluşumu, oksijen kaybının bir sonucu bozunma reaksiyonları ile ard arda gelen polimerizasyondan dolayı olabilir (Şekil 1.5, A). İki reaksiyon sürecini kolayca ayırmak için polimerizasyona bağlı katı oluşumu kok olarak isimlendirilmiştir. Bu kok ve kömürleşmiş kalıntı tanımlaması Hawaii Üniversitesi’nden Prof. M.J Antal tarafından önerilmiştir. 400°C’deki metilselülozun hidrotermal dönüşümü ayrıca bazı mikrometre çaplı karbon kürelerini izlemiştir. Verim % 10 (kütlece) civarındadır. Yağ damlacıklarının kürelerin karbonizasyonuna bağlı olduğu sanılmaktadır (Wang ve ark., 2005).

Ayrıca daha düşük sıcaklıklardan 200°C’ye çıkıldığında küresel karbon partikülleri ve süngerimsi yapıların olduğu bilinmektedir. Bu proses “hidrotermal karbonizasyonu” olarak adlandırılır (Titirici ve ark., 2007). Nişastanın hidrotermal karbonizasyonu farklı metal/karbon monobileşikleri oluşturmak için metal iyonları ile hızlandırılır. Bazı çalışmalarda biyokütle içinde tuz gibi bozunmayan bileşiklerin varlığında karbon dispersiyonun daha küçük yapısal boyutu olan karbonlu yapıların

özelliklerini geliştirmeye izin verdiği bulunmuştur (Titirici, 2007). Detaylı gözlemler mekanik yapılı selüloz iskeletli (scaffolds) kristalize olan ve kristalize olmayan sert biyokütle ile yumuşak biyokütle arasındaki farklılıkları göstermiştir. Yumuşak biyokütle durumunda biyokütlenin orijinal şekli hidrotermal dönüşüm sonrası görünür değildir, çünkü biyokütle tamamen çözünmez ve karbon mikroküreleri (microspheres) oluşturmak üzere ard arda polimerizasyon olur (Şekil 1.5 A). GC-MS araştırmaları polimerizasyon olabilecek hidrometilfurfurallar gibi ara ürünlerin olduğunu göstermiştir. Tuzlar gibi bozunmayan bileşikler partikül çekirdeği oluşumunu geliştirir. Sert biyokütle durumunda başlıca orijinal şekil korunmuştur. Burada, katı biyokütle kısmen katı karbonizasyon materyaline dönüşmüştür (Şekil 1.5, B). Çözünebilen karbonhidratlar kaldırılmıştır ve yüzeyde dağınık karbon oluşturmuştur (Şekil 1.5, A) (Titirici, 2007). Karbonizasyon ve polimerizasyon prosesinin nasıl meydana geldiği Sun ve Li tarafından tanımlanmıştır (Sun ve Li, 2004).

Kömürleşmiş kalıntı yüzeyi ile orjinal biyokütle yapısı arasında bazı benzerlikler vardır. Bu kömürleşmiş kalıntı yapısı talaşın dönüşüm durumunda çok iyi görünür. Bu çalışmalardan beklenen bir şeydir çünkü talaş diğer biyokütle tiplerinden daha fazla sert oduna sahiptir.

Şekil 1.5'teki yarışma içindeki reaksiyon süreçleri göz önüne alındığında söğütün hidrotermal çözünme çalışmaları ilginçtir (Hashaikeh ve ark., 2007). 200-230°C civarında hemiselüloz ve lignin su içinde çözünür. Bu proses difüzyon kontrollüdür ve bu sebeple sadece biraz artan sıcaklıklarla bile hızlandırılır. Selülozün çözünmesi 300-340°C civarındaki sıcaklıklarda meydana gelir. Diğer taraftan 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sıcaklık hızla arttırılırsa bozunma ürünleri selülozun yüzeyinde polimerize şekilde tutunmakta ve selülozun çözünmesini engellemekte sonuçta kömürleşmiş kalıntı oluşumuna öncülük etmektedir. (Hashaikeh ve ark., 2007). Bu, reaksiyon süreçleri olan A ve B'nin birbirinden bağımsız olmadığını ifade eder. Yüksek sıcaklıklar da yüksek ısıtma hızı hidrotermal gazlaştırma gaz verimini geliştirir (Matsumura ve ark., 2006). Bu durumda katran oluşturan ya da polimerize olabilen bileşenler tepkime süreci A'nın engellemesi ile gazlara ayrılır. Reaksiyon süreci B'nin önemi muamele edilen

biyokütlenin doğasına bağlıdır. Yüksek lignin bileşenli sert biyokütle ve kuvvetli yapılar için bu reaksiyon süreci önemlidir, diğerleri için bu ihmal edilebilir.

Belirtilmelidir ki, sulu örnekler için orjinal kuru biyokütle kullanılır. Biyokütle içinde çok düşük su bileşenleri vardır. Partiküllerin içindeki suyun difüzyonu eğer çok yavaşsa kömürleşmiş kalıntı oluşumu biyokütlenin termogravimetrik analizi boyunca benzer bir şekilde meydana gelir. Hidrotermal muamele sonrası kömürleşmiş kalıntı yapısı görülebilir. Selülozun durumunda mikroküreler kok oluşumunun bir sonucudur.

Bu sonuçlar, biyokütlenin hidrotermal gazlaştırma gelişim prosesi göz önünde bulundurulduğunda önemlidir. Eğer katı karbon partiküllerin oluşumu için bu iki reaksiyon varsa proses parametreleri ve biyokütlenin özellikleri muhtemelen bunları etkiler. Örneğin kömürleşmiş kalıntı oluşumu direkt olarak biyokütlenin sertliğinden etkilenebilirken kok oluşumu etkilenmeyebilir. Yüksek lignin bileşenli biyokütle ve kömürleşmiş kalıntı oluşumu için 200-230 °C civarında söğüt çözünmesi için bir ön hazırlık çalışması yapılmıştır (Hashaikeh ve ark., 2007). Bu sıcaklık üzerinde her biyokütle hammaddesi kok oluşumundan sakınmak için mümkün olduğunca hızlı ısıtılmalıdır (Matsumura ve ark., 2006). Diğer görüşler de önemlidir, süperkritik suyun yoğunluğu, ara ürünlerin çözünürlüğünü etkiler ki yüksek çözünürlüklü indirgenler kok oluşumu için risktir. Bunun yanı sıra, partiküllerin oluşum zaman skalası farklı olabilir. Bir görüş olarak, tubular reaktör tıkanması başlangıçta kömürleşmiş kalıntı ve kok oluşumuna bağlı olarak meydana gelebilir. Kömürleşmiş kalıntı oluşumu, basınçlı su içinde kuru biyokütle dönüşümünün sadece bir problemi olabilir. Biyokütle içindeki doğal su bileşeni de reaksiyona girebilir.

Mevcut çalışmada, buğday samanının kısmen hidroliz edilerek suda çözünebilir hale getirilmesi ve ardından bu çözeltinin Sulu Fazda Reformlama (Aqueous Phase Reforming: APR) tekniği ile oldukça ılımlı sayılabilecek sıcaklık ve basınç koşullarında gazlaştırılması hedeflenmiştir. Buğday samanının yaklaşık %70'nin karbonhidrat olması, ucuz ve bol bulunması nedeniyle katma değeri yüksek gaz ürünlere dönüştürülmesi büyük avantaj sağlayacağı düşünülmüştür. Buğday için katalitik ısıtma işlemi ılımlı sıcaklık ve basınç koşullarında suda çözündürme ve takiben yine katalitik işlemle yapılacak APR tekniği ile gazlaştırma konularındaki

geliştirme çalışmalarının sonuçları benzer diğer tüm lignoselülozik biyokütlelerin işlenmeleri için de geçerli olacağı düşünülmüştür. Lignoselülozik biyokütlelerden gerek çeşitli kimyasallar, gerekse biyoyakıt üretimi bütün dünyanın gündemindedir. Bu nedenle bu projede yapılan çalışmaların her aşamasında ulaşılabilecek geliştirmeler ve doğabilecek patent, vb gibi haklar çok yaygın bir alanda ilgi görebilecektir.

**2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR**

Karagoz ve arkadaşları (2005), biyokütle sıvılaştırılması üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışma, 15 dk boyunca 280°C de farklı bazlar ve tuzlar ele alındığında başlıca fenolik bileşiklerin odunsu biyokütlenin biyo-yağı içinde bulunduğunu göstermektedir. Bu lignin bileşiklerinin ayrışmasın da genel olarak bazik koşulların asidik olanlardan daha reaktif olması ile alakalı olabilir. Gaz ürünlerde fark edilebilir bir artış yoktur. Gaz karışımlarında hidrojenden, bahsedilmemektedir. Çoğunlukla, CO<sub>2</sub> ile CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ve C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> gazları vardır.

Fang ve arkadaşları (2004), tarafından kömürleştirme, yükseltilmiş sıcaklıklarda subkritik bölge içinde selülozdan üretilmiş düşük moleküler ağırlıklı bileşiklerin dehidrasyon reaksiyonu olarak tanımlanmıştır.

Ligninden kömürleştirme mekanizması şu basamakları izler; fenolik bileşiklerin oluşumu ve formaldehit hidroliz boyunca yer alır ve daha sonra fenolik bileşikler ve formaldehit arasında kondensasyon reaksiyonu ile kömür üretimi meydana gelir (Okuda ve ark., 2004a, 2004b; Saisu ve ark., 2003).

Yoshida ve arkadaşları (2004), odunsu talaşın ve pirinç samanının süperkritik su gazlaştırmasını araştırmışlardır ve yüksek gaz ürününün karbondioksit, hidrojen ve metan olduğunu söylemişlerdir. Meyve kabukları içindeki biyokütleyi süperkritik su gazlaştırma koşulları altında, kesikli reaktör içinde gazlaştırmışlardır. Yüksek konsantrasyonda tek bir gaz, hidrojeni üretmişlerdir.

Osada ve arkadaşları (2004, 2003), lignini 673 K (400°C) ve 30 MPa da rutenyum katalizörü varlığında tamamen metan ve karbondioksite gazlaştırmışlardır. Alkil fenoller ve formaldehit gibi ara bileşiklerin hemen ayrışmasının gazlı ürünlerden yüksek verimler elde etmek için önemli olduğunu söylemişlerdir. Dahası da, lignin gazlaştırmasındaki gaz ürün veriminin, 673 K'de (400°C) rutenyum katalizörü üzerinde, artan su yoğunluğu ile arttığını söylemişlerdir. Bunun nedeni, düşük molekül ağırlıklı fragmentlerin oluşum hızının artan su yoğunluğu ile artmasıdır.

Elliott ve ark., (2004, 1994a, 1994b, 1993) banch-scale flow tip reaktör ile 623 K sıcaklıkta ve 21 MPa basınçta destekli rutenyum ve nikel katalizörlerinin

gazlaştırmadaki aktivitelerini açıklamışlardır. Çeşitli gübre, üzüm ve brewer's kullanılmış tahılı, atık sular gibi materyalleri tamamen metan ve karbondioksit gazlaştırmışlardır. Ayrıca bu koşullar altında rutenyumun nikelden daha dayanıklı bir katalizör olduğunu söylemişlerdir.

Fang ve arkadaşları (2004), kesikli tip mikroreaktör (50nl) kullanarak selülozun nikel katalizörü ile gazlaştırılmasını gözlemlemişlerdir ve ısıtma hızının kömürleşme formunu etkilediğini söylemişlerdir.

Sinag ve arkadaşları (2004), süperkritik su içinde 1-3 K/dk ısıtma hızlarında kütlece % 5'lik glukozun hidroproliz çalışmasını yürütmüşlerdir. Sonuçlar, yüksek verimde H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub>'in yüksek ısıtma hızında elde edileceğini göstermiştir bu koşulda CO düşüktür. Sonuç olarak, yüksek ısıtma hızı süperkritik su içinde biyokütle gazlaştırması için uygundur.

Sinag ve arkadaşları (2004, 2003) süperkritik suda glukozun hidropirolizini çalışmışlardır. Potasyum karbonat varlığında, süperkritik su koşullarında CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> nin yüksek verimde, CO'ın ise düşük verimde olduğunu söylemişlerdir.

Park ve Tamiyasu (2003), 523K (250°C) sıcaklık, 44MPa basınçta, rutenyum oksitli selüloz gazlaştırması gerçekleştirmişlerdir ve CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub> elde etmişlerdir. Gazlı ürünlerin içindeki hidrojen atomlarının hepsinin su moleküllerinden çıktığını bulmuşlardır ve rutenyum oksit etkisinin redoks çifti olan Ru<sup>+4</sup>/Ru<sup>+2</sup> den sonuçlandığını söylemişlerdir.

Sato ve arkadaşları (2003), lignin model bileşikleri gibi alkilfenonların gazlaştırmasını destekli soy metal katalizörleri varlığında yürütmüşlerdir ve rutenyum katalizörlerinin aromatiklerin ayrışmasında etkili olduğunu söylemişlerdir.

Davda ve arkadaşları (2003), glukoz model bileşiği gibi etilen glikolun gazlaştırılmasını 2,2 MPa basınçta ve 483 K sıcaklıktan 498 K sıcaklığa kadar silika destekli nikel, rutenyum, paladyum, platin ve rodium katalizörleri kullanarak gerçekleştirmişlerdir.

Sato (2003), 673 K sıcaklıkta hidrojen verici olmadan destekli soy metal katalizörleri varlığında lignin gibi alkilfenonların gazlaştırılmasını çalışmıştır ve alkilfenonların ayrışması üzerine katalizör aktivitesinin Ru/γ-alümina>Ru/karbon, Rh/karbon>Pt/γ-alümina, Pd/karbon ve Pd/ γ-alümina şeklinde olduğunu söylemiştir.

Cortright ve arkadaşları (2002), glukozun gazlaştırılmasını destekli platin katalizörü ile birlikte kesikli tipi reaktörde 523 K sıcaklıkta ve 5,6 MPa basınçta gerçekleştirmişlerdir. 24 saatlik reaksiyon süresinde karbon ağırlıklı %84 lük gaz verimi elde etmişlerdir.

Dumesic ve arkadaşları (2002), ilk kez model biyokütle teklifi olarak seçilen oksijenli bileşiklerin sulu faz reformlamasından bahsetmişlerdir. Akışkan tip reaktör içinde, gazlaştırma ya da pirolizden daha düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 500 K) hidrojen üretim kapasitesini ispatlamışlardır. Moleküllerin sulu faz reformlamasının en yüksek hidrojen seçiciliğine sahip olan şekerlerden daha fazla yükseltgendiğini söylemişlerdir.

Cortright ve arkadaşları (2002), platin bazlı katalizör kullanarak APR prosesinde 227°C' e yakın sıcaklıkta şekerlerden hidrojen üretilebileceğini ispat etmişlerdir. Etilen glikol gibi birçok biyokütleden çıkarılan materyaller su içinde çözünebilir ve hidrojen prosesi için kullanılabilir.

Subkritik ve süperkritik su her ikisi de kimyasal ve ayrışma reaksiyonlarının meydana geldiği bir çözüdür (Akiya ve Savage, 2002).

Watanabe ve arkadaşları (2002), selülozun ayrışmasına değin kömürleşmenin olduğunu söylemişlerdir.

Yoshida ve Matsumura (2002), selüloz ve lignin karışımını nikel katalizörü ile süperkritik suda 673 K (400°C) sıcaklıkta gazlaştırmışlardır ve ana gaz ürünleri olarak CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> elde etmişlerdir. Lignin fraksiyonunun gazlaştırmayı engellediğini söylemişlerdir.

Yoshida ve Matsumura (2001), selüloz ve ligninin süperkritik su gazlaştırmasını araştırmışlardır. Ana gaz ürünleri olarak hidrojen ve karbondioksiti bulmuşlardır. Üç polimerin karışık süperkritik su gazlaştırması içinde ligninin selülozun ara ürün etkisinin gaz verimini azalttığı ve hemiselülozun hidrojen üretimini azalttığını bulmuşlardır.

Yoshida ve Matsumura (2001), ayrıca, gerçek biyokütle örneklerinin süperkritik su gazlaştırmasını araştırmışlardır ve biyokütleden yüksek dönüşüm ile hidrojen elde edilebileceğini göstermişlerdir.

Antal (2000), 988 K reaktör pik sıcaklığında kütlece %10,4'lük mısır ununu tamamen gazlaştırmıştır ve karbon gazlaştırma etkisi %98'e ulaşmıştır.

Schmieder ve arkadaşları (2000), odunsu biyokütlenin model bileşikler olan glukoz ve vanilin gazlaştırılmasını, kül gibi gerçek bir biyokütle içeren potasyum karbonat ya da potasyum hidroksit ile 25'ten 30 MPa'a kadar olan basınçta ve 873 K (600°C) sıcaklıktan 973 K (700°C) sıcaklığa flow tip aygıtlarla yürütmüşlerdir. 140 saniye içinde glukoz ve vanilin tamamen hidrojen ve karbondioksit gazlaşmıştır.

Schmieder ve arkadaşları (2000), saman gazlaştırılmasını yürütmüşlerdir. 120 dakikada kesikli tipi reaktör ile 773 K (500°C) sıcaklık ve 35MPa basınçta alkali katalizörleri kullanılarak tamamen gazlaştırılmanın olduğunu H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> ürünlerinin elde edilmesinde başarıya ulaşıldığını söylemişlerdir.

Kruse ve arkadaşları (2000), süperkritik su içinde alkalilerin (KOH) biyokütle gazlaştırması üzerine etkisini çalışmışlardır. Hidrojen verimi neredeyse alkali kullanıldığında neredeyse alkalisiz olanlardan 3 kat (%5) daha iyidir. Su-gaz değişim reaksiyonuna bağlı olarak alkali eklenmesinin hidrojen verimini arttırdığını kabul etmişlerdir.

Garrote ve arkadaşları (1999), 150-230°C arasında lignoselülozik metaryellerin hidrotermal prosesi, Tran ve Chambers' in 150°C' deki meşe ağacının yumuşak sülfirik asit hidrolizi kadar başarıya ulaşmıştır.

Minowa ve Inoue (1999), selülozu paslanmaz çelik otaklavda 400°C sıcaklıkta 13MPa basınçta gazlaştırmışlardır ve gaz, yağ ve kömürleşmiş kalıntı ürünlerini elde etmişlerdir. Gaz kompozisyonu başlıca karbondioksit, hidrojen ve metandan oluşmuştur. Kömürleşmiş kalıntı verimi tahmini kütlece % 25, yağ verimi % 5'den azdır ve su verimi yaklaşık % 38'dir.

Minowa ve arkadaşları (1998, 1999), 10 ile 180 dakika reaksiyon süresinde, 25MPa basınç ve 623 K sıcaklıkta kesikli tipi reaktör ile nikel, paladyum ve platin katalizörleri kullanarak selülozun gazlaştırılmasını yürütmüşlerdir. Destekli nikel katalizörlerinde metan ve karbondioksitin ana ürün olmasına karşın destekli paladyum ve platin katalizörlerinde hidrojen ve karbondioksit elde edilmiştir.

Minowa ve Ogi (1998), deneyimlerini bir kesikli reaktör kullanarak sıcak kompre edilmiş su içinde, selüloz gazlaştırmasını yürütmüşlerdir ve yükseltgenmiş

nikel katalizörleri ile gazlaştırma hızının arttırıldığını söylemişlerdir. Bununla birlikte, metan verimi de artmakta ve hidrojen verimi bastırılmaktadır.

Xu ve arkadaşları (1996), aktif karbon katalizörü kullanılarak 345 bar ve 600°C de 1 M'lık glukoz çözeltisini süperkritik su içinde gazlaştırarak %98'lik bir başarıya ulaşmışlar. 500°C gibi daha düşük sıcaklıklarda gazlaştırma etkisi %51'e düşmüştür.

Antal (1996), tabakaların kesikli naklinin boru şeklindeki reaktör içinde tıkanmalara sebep olduğunu söylemiştir.

Yu ve arkadaşları (1993), 600°C sıcaklık 345 bar (34.5MPa) basınçta süperkritik su içinde 0.1 M'lık glukozu tamamen gazlaştırdıklarını söylemişlerdir. Konsantrasyonun gazlaştırma etkisini azalttığını bulmuşlardır.

Katalizör kullanılması glukozun hidrotermal gazlaştırma prosesini geliştirmiştir. Düşük gazlaştırma sıcaklıklarına ulaşılmıştır. Organik bileşiklerin hidrotermal işlemindeki aktif katalizörlerin etkinliği Elliott ve arkadaşları (1993, 1994) tarafından yoğun olarak çalışılmıştır. 350°C sıcaklık ve 21MPa basınçta Ni ve Ru katalizörlerinin test edilen organik bileşiklerin etkili gazlaştırmasında en iyi olduğu belirlenmiştir.

Yu ve arkadaşları (1993), biyokütlenin düşük konsantrasyonda yürütülmesi gerektiğini, çünkü biyokütlenin yüksek konsantrasyonlarında ayrışan ürünlerin polimerizasyonunun meydana geldiğini söylemişlerdir. Bunun yanında, biyokütlenin daha yüksek konsantrasyonunun ekonomik olarak gazlaştırılması gerekmektedir. Bu sebepten Xu ve arkadaşları (1996), süperkritik su içinde yüksek konsantrasyon biyokütle çözeltisinin yüksek sıcaklıkta gazlaştırmasını başarıya ulaştığını göstermek için, aktif karbonun gazlaştırma etkisini açıklamışlardır. Hidrojen verimi düşük olmasına rağmen, biyokütle yüksek konsantrasyonda bile tamamen gaza ayrılmaktadır.

Antal ve grubu da (1990, 1991) odunun hidrotermal prosesini çalışmışlardır; mekanizmalarını karbonhidrat bileşenlerinden bozulan ürünler olarak önermişlerdir.

Genel olarak, dallanmış yapılar ve düşük polimerizasyon derecesinden dolayı hemiselülozlar hidrolize selülozdan daha duyarlıdır. Beklenildiği gibi biyokütlenin hemiselüloz fraksiyonu selüloz fraksiyonundan daha hızlı ayrışır. Bu, Tran ve Chamber (1986) tarafından gözlenmiştir.

Modell 1985'te akçaağaç talaşının süperkritik suda tamamen çözünebilir olduğunu söylemiştir.

**3. MATERYAL VE METOT****3.1. Materyal**

Bu çalışmada buğday samanı lignoselülozik materyal olarak kullanılmıştır. Bu materyal Adana'daki lokal satış noktalarından temin edilmiştir ve kullanılmadan önce parçalayıcıda öğütülmüştür. Bu biyokütle materyali, ağırlıklı olarak unundan ekmeke ve makarna yapımında kullanılan "durum buğday" türünden açığa çıkmıştır.

**3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

- Dekstran standartları: Polisakkaritlerin moleküler kütle dağılımlarını belirlemede standart olarak kullanılmıştır,
- Sodyum hidroksit: HPLC analizlerinde hareketli fazın hazırlanmasında,
- Aseton: Deney sonrasında reaktördeki organik maddeleri temizlemek için,
- Yüksek saflıkta oksijen gazı: TOC (Toplam Organik Karbon) analizlerinde,
- Potasyum ftalat: TOC analizinde standart olarak,
- Argon gazı: GC'de taşıyıcı gaz,
- Helyum gazı: GC'de taşıyıcı gaz,
- Kuru hava: GC analizi için,
- Karbondioksit: Hidrolizde deneylerinde basınç oluşturmada,
- Asetonitril: HPLC analizlerinde mobil faz olarak,
- Pt, Pd, Ru (karbon/alümina/aktif karbon), Raney Ni: Gazlaştırmada deneylerinde katalizör olarak,
- Dietil eter: Hidroliz çözeltilerinde mevcut organik maddelerin GC-MS analizleri için ekstraksiyon çözücüsü olarak,
- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Ekstrakte işleminden sonra kalan suyu tutmak için kullanılmıştır.

**3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler**

- Blendar (Parçalayıcı)
- 500 mL hacimli Parr 4575 Model HP/HT yüksek basınç reaktörü
- 100 mL hacimli Parr 4590 Model Micro Bench top reaktör
- 260D Model ISCO yüksek basınç pompası

- Döner buharlaştırıcı (Rotary evaporatörü)
- Diyaliz kesesi (Membra-Cell Dialysis Tubing, MWCO 3500)
- Santrifüj
- Ultrasonik titreştirici
- Vorteks karıştırıcı
- Pastör pipeti
- Mikro pipet
- Cam malzemeler (Deney tüpü, balon joje, rodajlı balon, mezür, beher, erlen, pipet vb.)
- Kapaklı ve septumlu viyal (1,5 ml)
- Shimadzu 10VP serisi Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi Cihazı (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)
- Waters Ultrahydrogel 250 (MWR: 1 kda. - 80 kda ve 300 mm x 7,8 mm x 250 A° ebatlarında) ve 2000 (MWR: 50 kda.-5000 kda ve 300 mm x 7,8 mm x 2000 A° ebatlarında) kolonları
- 0,45 ve 0,20 µm'lik filtre
- Varian 450-GC Gaz kromatografisi cihazı
- Varian MolSieve 5A 1m x 1/8" Ultimetel GC kolonu
- Varian Shincarbon 100/120 Mesh 2m x 1/16" x 1,0 mm GC kolonu
- Fourier Transform Infrared (FTIR) cihazı
- Thermo Finnigan GC-MS Cihazı

### **3.2. Metot**

#### **3.2.1. Buğday samanının lignin ve selüloz içeriklerinin saptanması**

Biyokütle materyallerinin lignin içeriği literatürde mevcut metot kullanılarak saptanmıştır (Sluiter ve ark., 2004). Bu metoda göre 0,3 g biyokütle materyali 3 ml %72 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 30°C'de 1 saat karıştırılmış ve daha sonra örneğin asit içeriği %4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olacak şekilde saf su ile seyreltilmiştir. Elde edilen karışım vortekste karıştırıldıktan sonra 121°C'de 1 saat bekletilmiştir. Soğutulan karışımdan süzülen katı kısım "asitte çözünmeyen lignin"dir. Asitte çözünen ligninin saptanması için

süzüntünün UV spektrometrede 320 nm'deki absorbansı alınmıştır. Absorbansın 0,7-1,0 arasında olması için numune %4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile seyreltilmiştir. Biyokütledeki asitte çözünen lignin aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Asitte çözünen lignin} = \frac{UV_{abs} \times V_{ml} \times S}{eW} \times 100$$

Buradaki UV<sub>abs</sub> : Ölçülen UV absorbansı;  
S : Seyreltme oranı; (Numune hacmi - eklenen %4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asit hacmi)/numune hacmi formülünden bulunmaktadır.  
V<sub>ml</sub> : Filtrat hacmi;  
E : Biyokütlenin 320 nm'deki absorpsiyon katsayısı; 30 L/g.cm  
W : Kuru bazdaki biyokütle miktarı

Numunedeki lignin ise “asitte çözünen lignin” ve “asitte çözünmeyen lignin” nin toplamıdır. Numunedeki lignin ise “asitte çözünen lignin” ve “asitte çözünmeyen lignin” nin toplamıdır. Bu değer buğday samanı için %21,11±0,23 (Çizelge 3.1) şeklinde bulunmuştur.

Buğday samanındaki selüloz fraksiyonu ise Foyle ve ark. (2007)'nin kullandığı metot ile belirlenmiştir. Bu metoda göre 3 g kuru biyokütle (buğday samanı) 100 ml monoetanolamin ile karıştırılarak 170 °C'de 3 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Soğutulan örneğe 100 ml su ilave edildikten sonra süzölmüştür. Katı kısım 60 °C su ile yıkandıktan sonra içerisinde 75 ml su olan behere alınmıştır. Üzerine 10 ml %10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 10 ml 24 g/L NaOCl ilave edilerek oda sıcaklığında 5 dk bekletilmiştir. Karışım süzöldükten sonra kalıntı 15 ml soğuk su ve 15 ml %3 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ile yıkanmıştır. 50 ml su içerisine alınan katı örnek üzerine 50 ml %6 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> eklendikten sonra kaynamış su içerisinde 20 dk inkübe edilmiştir. Soğutulan karışım süzölmüş ve elde edilen katı karışım olan selüloz sırasıyla 150 ml kaynamış su, 50 ml soğuk su, 25 ml 10'luk CH<sub>3</sub>COOH, 50 ml soğuk su, 150 ml kaynamış su, içerisinde iki damla NH<sub>4</sub>OH olan 75 ml soğuk su ve son olarak 200 ml kaynamış su ile yıkanmıştır. Katı 150°C'de kurutulup selüloz miktarı olarak tartılmıştır. Bu metoda göre buğday samanının selüloz içeriği %48,65±0,7 (Çizelge 3.1) olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.1 Buğday samanının nem, kül, selüloz ve lignin içeriği

|         | Miktarlar (%) |
|---------|---------------|
| Nem     | 8,67 ± 0,40   |
| Kül     | 3,08 ± 0,10   |
| Selüloz | 48,65 ± 0,7   |
| Lignin  | 21,11 ± 0,23  |

### 3.2.2. Buğday Samanının Elementel Analizi

Deneyde kullanılan buğday samanının elementel analizleri TÜBİTAK MAM' a yaptırılmıştır. Çizelge 3.2'de elementel analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 3.2 Buğday samanının elementel analizi sonuçları

|                  | Elementel Analiz (%) |              |       |            |            |
|------------------|----------------------|--------------|-------|------------|------------|
|                  | C                    | N            | H     | S*         | O**        |
| Buğday<br>samanı | 46,48                | 0,33         | 5,45  | 0          | 38,66      |
|                  | Kısa analiz          |              |       |            |            |
|                  | Kül                  | Sabit karbon | Uçucu | Isıl değer |            |
|                  | 9,08                 | 17,87        | 73,05 | ÜİD(cal/g) | AİD(cal/g) |
|                  |                      |              |       | 4150       | 3884       |
|                  |                      |              |       |            |            |

\*\* Oksijen (O) farktan hesaplanmıştır. (%O)= 100- [%S+%C+%N+%H+%Kuru bazda Kül)

\* Örneklerin S değeri ölçülmemiş, Sıfır (0) kabul edilmiştir.

\* ÜİD= Üst ısıl değeri

\* AİD= Alt ısıl değeri

### 3.2.3. Hidroliz

Buğday samanının hidrolizi subkritik su ( $100^{\circ}\text{C} < T < 374,2^{\circ}\text{C}$  ve P: Suyu sıvı fazda tutacak kadar yüksek,  $217,76 \text{ atm} < P$ ) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Buğday samanı küçük parçalar halinde parçalayıcıda (blendarda) öğütülmüştür. Öğütülmüş 10 g buğday samanı ve 350 ml su 500 mL'lik reaktör (Parr model) içine ilave edilerek 8 dakika ultrasonik titreştiricidede titreştirilmiştir. Daha sonra reaktörün üst kısmına grafit gasket yerleştirildikten sonra manometreli, karıştırıcılı ve valfli

kapak kısmı reaktörün üstüne yerleştirilerek vidalı split ring ile sabitleştirildi. Reaktör ısıtıcının içerisine yerleştirildikten sonra ısı çifti (termocouple) kapak kısmındaki yuvasına daldırılmış ve reaktörün içindeki havanın minimize edilmesi için reaktöre en çok 3 kez 1000 psi CO<sub>2</sub> basılıp boşaltılmıştır. Reaktörün sıcaklığı oda sıcaklığından başlayarak 250°C yükseltilmiş ve bu sıcaklığa ulaşıldığında reaktördeki toplam gaz basıncı 4061 psi olacak şekilde CO<sub>2</sub> gazı basılmıştır. 4061 psi CO<sub>2</sub> atmosferinde ve 250°C sıcaklıkta biyokütle 1000 rpm hızla karıştırılarak 2 saat süre ile hidroliz deneyleri gerçekleştirildi. Deney tamamlandıktan sonra reaktör buzlu su içerisine daldırılarak hızlı bir şekilde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Reaktörün suya daldırılması ile tepkimenin sona erdiği kabul edilmiştir.

#### **3.2.4. Hidroliz Çözeltilerinin TOC, Monoşeker ve Polisakkarit Analizleri**

Hidroliz sonrası elde edilen çözeltiler 0,2 µm naylon filtrelerden geçirildikten sonra toplam organik karbon (TOC) içerikleri Tekmar-Dohrmann Apollo 9000 karbon analizörü kullanılarak saptanmıştır. TOC analizi için ayrılan örnek dışındaki tüm çözelti 25-30 ml'ye deriştirildikten sonra santrüfüjlenmiş ve berrak çözelti deiyonize suda 3 gün diyaliz edilmiştir (Serva Membra-Cell Dialysis Tubing, MWCO: 3500 Da). Diyaliz işlemi sonrasında diyaliz kesesinin içinde kalan çözelti belirli bir hacme kadar deriştirildikten sonra polisakkarit içeriğine bakılmıştır. Deriştirilen diyaliz kesesi dışındaki çözeltide ise monoşekerlere bakılmıştır.

Polisakkaritlerin ortalama molekül kütleleri yüksek performanslı Jel Geçirgenlik Kromatografisi (Gel Permeation Chromatography, GPC) ile Shimadzu 10VP serisi HPLC cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi molekül ağırlıkları 4400, 9900, 21400, 43500, 124000, 196000, 277000 ve 401000 Da olan dekstran standartları kullanılarak oluşturulmuştur. İzole edilen polisakkaritlerin analizlerinde, Waters Ultrahydrogel 250 (MWR: 1 kDa-80 kDa ve 300 mm x 7,8 mm; 250 Å) ve 2000 (MWR: 50 kDa-5000 kDa ve 300 mm x 7,8 mm; 2000 Å) kolonları molekül büyüklüklerine göre büyükten küçüğe doğru seri olarak bağlanıp HPLC cihazının donanımında bulunan fırın içerisine yerleştirilerek kullanılmıştır. Analizler analitik modda, refraktif indeks (Shimadzu RID-10A) dedektör ile 70°C fırın sıcaklığında yapılmıştır. Mobil faz olarak 0,001 M NaOH çözeltisi

kullanılmıştır. Elüsyon 0,7 ml/dk akış hızında izokratik olarak 37 dakikada gerçekleştirilmiştir.

Monoşeker analizleri Supelcosil™ LC-NH<sub>2</sub> şeker kolonu ile 40°C kolon sıcaklığında, su/asetonitril (25:75) mobil fazı kullanılarak 0,6 ml/dk. akış hızında yapılmıştır. Analizlerde Sigma'dan temin edilen glukoz, galaktoz, mannoz, ramnoz, arabinoz, ksiloz, fruktoz monosakkarit standartları kullanılmıştır.

### **3.2.5. Hidroliz Çözeltilerinin Gazlaştırılması ve Gaz Analizleri**

Hidroliz sonucu elde edilen çözeltilerden 50 ml hacimde örnekler alınarak 100 ml hacimli Parr 4590 model mikro bench (Şekil 3.1) reaktör içine konulmuştur. Reaktör içindeki havanın minimize edilmesi için reaktöre Ar basılıp boşaltılmıştır. Gazlaştırma deneyleri 250°C'de katalizörlü ve katalizörsüz olarak 1000 rpm hızla karıştırılarak 2 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Reaktörün sıcaklığı oda sıcaklığından başlayarak 250°C'ye yükseltilmiştir. Deney süresi reaktörün istenen sıcaklığa (250 °C) ulaşması anından itibaren başlatılmıştır. Çalışmada kullanılan katalizörler ve miktarları Çizelge 3.3'de yer almaktadır. Deney tamamlandıktan sonra reaktör su içerisine daldırılarak hızlı bir şekilde oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve reaktörün suya daldırılması ile tepkimenin sona erdiği kabul edilmiştir.



Şekil 3.1. Gazlaştırmada kullanılacak yüksek basınç reaktörü

Çizelge 3.3. Gazlaştırma deneylerinde kullanılan katalizörler ve miktarları

| Katalizörler                     | Tartılan miktarlar (g) |
|----------------------------------|------------------------|
| Pt % 5 (Karbon), dry             | 0,12                   |
| Pt % 5 (Aktif Karbon)            | 0,12                   |
| Pt % 5 (Alümina) (325 mesh)      | 0,12                   |
| Pd % 5 (Alümina)                 | 0,12                   |
| Pd % 5 (Aktif Karbon)            | 0,12                   |
| Pd % 1 (Karbon) ( 4 to 8 mesh)   | 0,60                   |
| Ru % 5 (Alümina), dry            | 0,12                   |
| Ru % 5 (Karbon)                  | 0,12                   |
| Raney Ni 2400 ( slurry in water) | 0,60                   |
| Raney Ni 2800 ( slurry in water) | 0,60                   |

Oluşan gazın hacmi gaz büreti ile ölçüldükten sonra kompozisyonları, birinden argon diğerinden helyum taşıyıcı gazların geçtiği iki kanallı ve iki termal iletkenlik dedektörlü Varian-450 Gaz kromatograf ile belirlenmiştir. Permanent gazların (C1-C5) saptandığı kanalda Shincarbon 100/120 mesh 2m×1/16”×1mm kolon; hidrojen kanalında ise MolSieve 5A 1m×1/8” Ultimetel kolon kullanılmıştır.

GC analiz programı, 40°C’de 3 dk bekleyip 8°C/dk ile 230°C’ye yükselme ve bu sıcaklıkta 5 dk bekleme şeklinde toplam 31,75 dk süreden oluşmaktadır. Dedektör sıcaklığı 230°C, filament sıcaklığı ise 300°C olarak çalışılmıştır. Standart gaz karışımı olarak Elite Gaz Teknolojileri İnş. Tur. San. Tic. Ltd. Şti.’den (İstanbul, Türkiye) sağlanan içerisinde % mol olarak sırasıyla 1,8 ± 0,036 asetilen, 4,0 ± 0,08 etilen, 3,9 ± 0,078 etan, 4,9 ± 0,098 metan, 16,0 ± 0,32 karbonmonoksit, 22,0 ± 0,44 karbondioksit ve balans sağlayacak miktarda hidrojen (47,4 ± 0,474) bulunan gaz karışımı kullanılmıştır.

### **3.2.6. FT-IR analizleri**

Buğday samanının hidroliz öncesi ve hidroliz sonrası sonucu kalan atık kütledeki kimyasal yapılar üzerindeki değişiklikleri belirlemek ve bu yapılardaki fonksiyonel grupların değişikliklerini irdelemek için 400-4000 cm<sup>-1</sup> aralığında Spectrum RXI FT-IR (Fourier Transformed Infrared, Perkin Elmer) spektroskopi sistemi kullanılmıştır. Katı haldeki atığın, potasyum bromür (KBr) disk metodu kullanılarak spektrumları alınmıştır. Bu metoda göre, önce yaklaşık 100 mg kurutulmuş KBr bir havana konularak iyice öğütülmüş ve 10000-15000 psi’lik basınç uygulanarak saydam bir disk haline getirilmiştir. Kalan atıklardan ise 1 mg veya daha az örnek KBr ile karıştırılarak disk haline getirilmiş ve KBr referans alınarak her bir örneğin infrared spektrumları alınmıştır.

### **3.2.7. Yüzey Analizleri**

Gazlaştırma öncesi ve sonrası bazı katalizörlerin taramalı elektron mikroskop (SEM) ve geçirmeli elektron mikroskop (TEM) resimleri alınarak katalizörlerin yapısında meydana gelen yapısal ve morfolojik değişimler incelenmiştir. SEM analizleri Leo-Evo 40 scanning electron microscope cihazı ile İnönü Üniversitesi Araştırma Merkez Laboratuvarı’nda, TEM analizleri ise JEOL 2100 LaB6 HRTEM transmission electron microscope cihazı ile TÜBİTAK MAM’a yaptırılmıştır.

**3.2.8. GC/MS Analizleri**

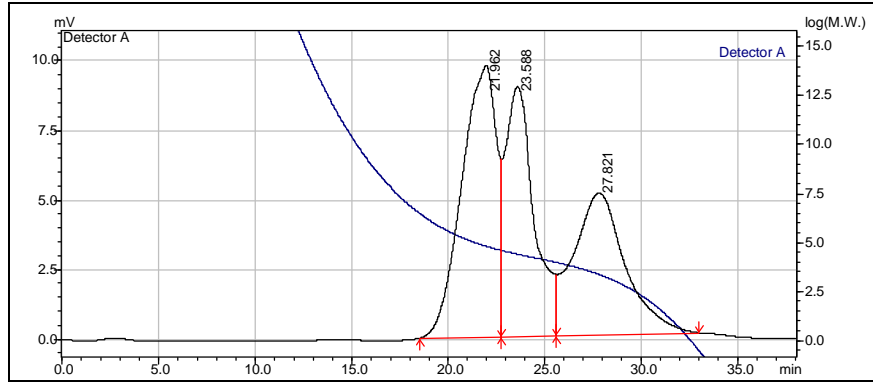
Hidroliz işlemi sonucu elde edilen çözeltilerde ligninin parçalanması sonucu açığa çıkan ürünler GC-MS ile saptanmıştır. Bu amaçla hidroliz deneyi sonucu elde edilen tüm çözelti 100 ml'ye konsantre edilmiş ve bu çözelti dietil eter ile ekstrakte edildikten sonra Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kolonundan 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. GC-MS analiz şartları şu şekilde oluşturulmuştur: 60 °C'de 1 dk bekleyip 5 °C/dk ile 280 °C'ye yükselme ve bu sıcaklıkta 9 dk bekleme. "Solvent delay" 11 dakika ve inlet sıcaklığı 220 °C. Enjeksiyonlar 1 µl numune miktarında 1:15 split oranında gerçekleştirilmiştir. Yapı tanımlamalarında NIST 2002 "mass spectral library" kullanılmıştır.

**4. BULGULAR VE TARTIŞMA****4.1. Sıcaklığın Hidrolize Etkisi**

Sıcaklığın buğday samanının hidrolizine etkisini görebilmek için 7,5 g buğday samanı ile üç farklı sıcaklıkta (150, 200 ve 250°C) ve 2 saat sabit sürede hidroliz deneyleri gerçekleştirildi. Hidroliz deneyleri subkritik su kullanılarak 4061 psi CO<sub>2</sub> atmosferinde yapıldı. Biyokütlenin etkin hidrolizini sağlamak amacıyla biyokütle+su karışımı ultrasonik titreştirici ile 8 dakika titreştirilmiştir (20 kHz ± 50). Hidroliz deneyleri sonunda elde edilen hidroliz çözeltileri süzülerek sulu çözeltinin toplam organik karbon içeriği ile çözülmüş durumdaki polisakkaritlerin ortalama molekül kütleleri saptanmıştır. Süzme işleminden sonra hidroliz olmadan kalan katı kütle, vakum etüvünde kurutularak hidroliz yüzdesi belirlenmiştir. Hidroliz çözeltilerindeki polisakkaritlerin ortalama molekül kütleleri GPC (Gel Permeation Chromatography) ile tayin edildi. Lignoselülozik biyokütle (buğday samanı) ile farklı sıcaklıklarda (150, 200 ve 250°C) ve 4061 psi CO<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleştirilen hidroliz deneylerinin sonuçları ve polisakkaritlerin ortalama molekül kütleleri Çizelge 4.1’de görülmektedir. Sıcaklığın artırılmasıyla birlikte % hidroliz değerlerinde ciddi artış gözlenmektedir. 150°C sıcaklıkta % hidroliz değeri 38,0 iken, sıcaklığın 250°C’ye çıkarılmasıyla yapılan deneylerde hidroliz olan kütle %73,6’ya kadar artmıştır. Hidroliz deneylerinden elde edilen hidroliz çözeltilerindeki polisakkaritlerin ortalama molekül ağırlıklarının sıcaklık artışıyla birlikte azaldığı görülmektedir (Çizelge 4.1). Daha yüksek sıcaklıklarda hidrolizin yanı sıra bazı organik ısıl tepkimelerin gerçekleşebileceği düşünülerek hidroliz sıcaklığı 250°C ile sınırlı tutulmuştur.

Çizelge 4.1. Buğday samanının (7,5g) 4061 psi CO<sub>2</sub> atmosferinde ve farklı sıcaklıklarda hidroliz sonuçları (Hidroliz yüzdeleri hesabı EK A da verilmiştir)

| Hidroliz Sıcaklığı | Polisakkarit Mp, Da        | % Hidroliz |
|--------------------|----------------------------|------------|
| 150°C              | 64341, 25028 ve 2273       | 38,0       |
| 200°C              | 56988; 15787; 8552 ve 3184 | 51,2       |
| 250°C              | 61209, 21224 ve 9776       | 73,6       |

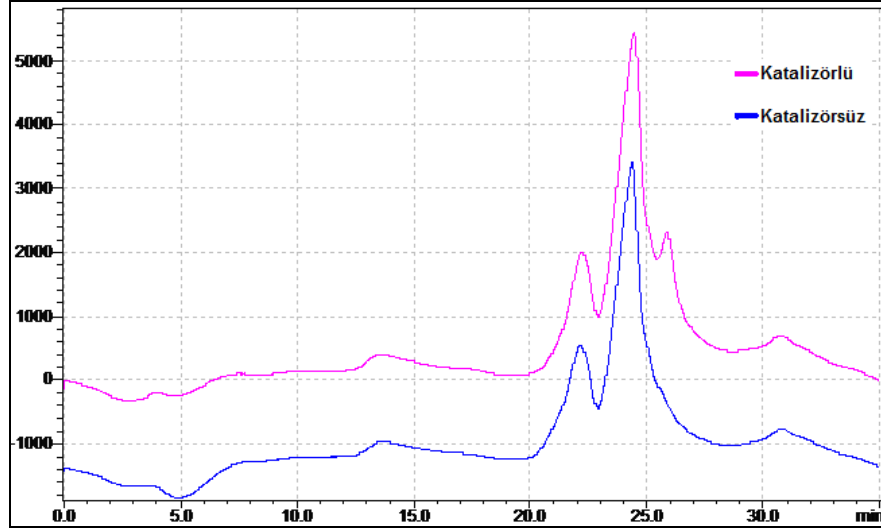


Şekil 4.1. Buğday samanının 150°C'de 4061 psi CO<sub>2</sub> atmosferinde hidrolizi sonucu oluşan polisakkarit fraksiyonları I. fraksiyon 21.962 dk, 64341 Da; II. fraksiyon 23.588 dk, 25028 Da; III. fraksiyon 27.821 dk, 2273 Da.

Bir seri deneysel çalışmada nanoboyutlu WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> katı asit katalizörlerinin buğday samanının hidrolizine katkısı araştırılmıştır. %10 ve %19,5 WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> katalizörlerinin katı biyokütle ile birlikte bulunması hidrolizi iyileştirmemiştir. Bir başka seri deneysel çalışmada WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> katalizörlerinin hidroliz edilmiş biyokütle hidrolizatlarına ilave edilip ikinci bir hidroliz işlemiyle daha düşük molekül ağırlıklı polisakkarit içeriğine sahip hidrolizatların elde edilmesi araştırılmıştır. Bu amaçla %10 ve %19,5 WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> yüzdelerine sahip iki farklı katalizör test edilmiştir. Kullanılan katalizör miktarı birinci aşama hidrolizde kullanılan kuru bazdaki biyokütlenin %1'i kadardır. 200°C'de 4061 psi CO<sub>2</sub> atmosferinde 2 saat süresince hidroliz edilmiş buğday samanı hidrolizatı ikinci defa %10'luk WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> katalizörü varlığında 150°C'de 4061 psi CO<sub>2</sub> atmosferinde 45 dk hidroliz edildiğinde oluşan yeni çözeltinin polisakkarit içeriğinde katalizörsüz yapılan deneye göre önemli farklılıklar gözlenmiştir (Şekil 4.2).

Şekil 4.2'deki polisakkarit fraksiyonlarının Mp değerleri Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. Görüldüğü üzere %10'luk WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> katalizörü varlığında mevcut polisakkaritler daha küçük molekül ağırlıklı fraksiyonlara dönüşmüştür. Çizelge 4.2'de ayrıca hidroliz çözeltilerinde belirlenen monoşeker ve bunların derişimleri verilmiştir. İkinci hidrolizde büyük molekül ağırlıklı karbohidratlar parçalandığından çözeltilerde önemli miktarda monoşekerlere rastlanmıştır. 150°C'de yapılan ikinci hidroliz deneylerinde ksiloz, fruktoz, glukoz ve galaktoz monoşekerleri saptanırken, 200°C'de yapılan ikinci hidroliz deneylerinde sadece fruktoz ve galaktoz

monoşekerleri gözlenmiştir. Bazı monoşekerlerin miktarlarında görülen düşüşler bunların ileri parçalanmalara uğrayarak bozunmasından ileri gelmektedir.



Şekil 4.2. 150°C'de 4061 psi CO<sub>2</sub> atmosferinde 45 dk'da yapılan hidroliz deneyinden elde edilen çözeltilerin polisakkarit içeriği; katalizör: %10'luk WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub><sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Buğday samanının 8 dk ultrasonik titreştirme uygulamasının ardından 200 °C'de 4061 psi CO<sub>2</sub> atmosferinde 2 saat süresince hidroliz edilmesi sonucu elde edilmiş hidrolizat çözeltisi kullanılmıştır).

Çizelge 4.2. %10 ve %19.5 WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> katalizörlerinin hidrolize etkisi

| Deney  | Polisakkarit Mp, Da      | Monoşeker, mg/L  |
|--|--------------------------|--|
| 1. hidroliz: 200°C ve 2 saat   | 56988; 15787; 8552; 3184 | fruktoz ve galaktoz:<br>saptama sınırının altında                  |
| 2. hidroliz: 150°C ve 45 dk;<br>katalizörsüz   | 54909 ve 14823           | ksiloz: 10,94<br>fruktoz: 14,31<br>glukoz: 8,94<br>galaktoz: 25,12 |
| 2. hidroliz: 150°C ve 45 dk;<br>katalizörlü (%10 WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> ) | 52455; 14130; 6104       | Ksiloz: 15,44<br>Fruktoz: 13,03<br>Glukoz: 5,19<br>Galaktoz: 22,75 |
| 2. hidroliz: 200°C ve 45 dk;<br>katalizörsüz   | 50982; 19238             | Fruktoz: 10,75<br>Galaktoz: 16,75                                  |
| 2. hidroliz: 200°C ve 45 dk;<br>katalizörlü (%10 WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> ) | 47810; 16550             | Fruktoz: 9,50<br>Galaktoz: 13,94                                   |
| 2. hidroliz: 200°C ve 90 dk;<br>katalizörsüz   | 43686; 15682; 7850       | ksiloz: 1,04<br>fruktoz: 3,97<br>galaktoz: 5,84                    |
| 2. hidroliz: 200°C ve 90 dk;<br>katalizörlü (%10 WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> ) | 43713; 14247             | ksiloz: 0,60<br>fruktoz: 5,25<br>galaktoz: 5,62                    |
| 2. hidroliz: 200°C ve 90 dk;<br>katalizörlü(%19,5WO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> ) | 17521; 9133              | fruktoz: 2,25<br>galaktoz: 4,50                                    |

200°C’de 90 dk yapılan ikinci hidroliz deneyleri %10’luk WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> ve %19,5 WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> katalizörleri ile ayrı ayrı yapılmıştır. Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi hidroliz %19,5 WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> katalizörü ile daha etkili olmuştur. Bu katalizörleri geliştiren Dr. Wachs’ın (Lehigh University Chem. Eng. PA, USA) yorumuna göre 19,5 WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> katalizöründe Brønsted asit tipi bölgeler Lewis tipine göre daha fazla bulunmakta ve böylece bu katalizör %10’luk olana göre daha asidik bir karakter sergilemektedir. Bu durum hidrolizi pozitif yönde etkilemektedir.

#### **4.2. Biyokütle Miktarının ve Deney Süresinin Hidrolize Etkisi**

7,5 g buğday samanın ultrasonik titreştirme işlemi uygulanarak 200°C’de 2 saat hidrolizi sonucu (4061 psi CO<sub>2</sub> atmosferi altında) elde edilen çözeltinin (bu çözeltinin polisakkarit içeriği: 56988; 15787; 8552 ve 3184 Da; TOC değeri 2458±12,34, hidroliz yüzdesi ise 51,19’dur) katalizörsüz gazlaştırma deneylerinde kullanılması sonucu çok az miktarda gaz oluşmuştur (~6 ml). Aynı deneyler 250°C hidroliz sonucu elde edilenle (bu çözeltinin polisakkarit içeriği 61209, 21224 ve 9776 Da; TOC değeri 2975±29,47 ve hidroliz yüzdesi 73,6’dır) tekrarlandığında oluşan gaz hacmi ancak 11 ml’yi bulabilmiştir. Çözeltilerin yarı yarıya konsantre edilmesi sonucu makul derecede gaz oluşmuştur (katalizörsüz ~18 ml; katalizörlü deneylerde ise kullanılan katalizöre bağlı olarak 40-200 ml). Gaz miktarları ile ilgili tartışma Bölüm 4.3’te yapılmıştır. Hidroliz çözeltisinin bu şekilde konsantre edilerek kullanılması zaman kaybının yanı sıra istenmeyen etkilere (konsantre etme işlemi esnasında karbonhidratların parçalanması veya agglomerizasyonu) de sebep olabileceğinden yeterince konsantre bir organik içeriğe sahip hidrolizatların doğrudan subkritik su ile hidroliz aşamasında elde edilmesi yoluna gidilmiştir. Bu amaçla farklı miktarlarda buğday samanı, ultrasonik titreştirme de uygulanarak 250°C’de farklı sürelerde hidroliz edilmiş ve %70’in üzerindeki hidroliz koşulları belirlenmiştir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3’te görüldüğü gibi 20 g buğday samanı biyokütlesinin aynı koşullarda ancak farklı sürelerde hidroliz edilmesi hidroliz olan biyokütle miktarını değiştirmemiştir (Çizelge 4.3’te 1, 2 ve 3 nolu deneyler). Benzer durum biyokütle

miktarı 15 g olduğunda da gözlenmiştir (Çizelge 4.3'te 4 ve 5 nolu deneyler). Ancak hidroliz deneyinde kullanılan buğday samanının miktarının arttırılmasıyla hidroliz yüzdesi azalmaktadır. Örneğin, 3 saatlik hidroliz deneyleri kıyaslandığında buğday samanının 15 gramdan 20 grama çıkarılmasıyla hidroliz verimi %70,8'ten %65,8'e azalmıştır (2 ve 5 nolu deneyler). Benzer durum 2 saatli hidroliz deneylerinde de gözlenmiştir. 10 gram buğday samanı ile 2 saat süreyle yapılan hidroliz deneylerinde hidroliz verimi %73,7 iken, 20 gram buğday samanının kullanıldığı deneyde hidroliz verimi 64,5'tir (Çizelge 4.3'te 1 ve 6 nolu deneyler). 15 g buğday samanının 3 saat hidrolizi sonucu, 10 gram 2 saat ile karşılaştırıldığında; daha az miktar biyokütle ile daha kısa sürede daha iyi hidroliz koşullarının elde edilebildiği gözlenmiştir. 10 gram buğday samanı 2 saat hidroliz deney çözeltisinin TOC değerine bakıldığında  $4964 \pm 8,5$  ppm olduğu belirlenmiş ve bu miktar organik içeriğin gazlaştırmada yeterli olacağı düşünülmüştür.

Çizelge 4.3 Buğday samanının hidrolizine biyokütle miktarının ve deney süresinin etkisi (250°C)

| Deney No | Buğday samanı (g) | Hidroliz süresi (saat) | Hidroliz (%) |
|----------|-------------------|------------------------|--------------|
| 1        | 20                | 2                      | 64,5         |
| 2        | 20                | 3                      | 65,9         |
| 3        | 20                | 4                      | 66,8         |
| 4        | 15                | 1,5                    | 70,8         |
| 5        | 15                | 3                      | 71,6         |
| 6        | 10                | 2                      | 73,7         |

#### 4.3. Buğday Samanı Hidrolizatlarının Gazlaştırılması

Gazlaştırma deneylerinde, 10 g buğday samanının 8 dk ultrasonik titreştirme işleminin ardından 250°C'de 4061 psi CO<sub>2</sub> basıncında 2 saat hidrolizi sonucu %73,67 hidroliz verimiyle oluşan hidrolizat çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözeltinin polisakkarit, monoşeker ve TOC içeriği Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 Gazlaştırmada kullanılan buğday samanı hidrolizatının polisakkarit, monoşeker ve TOC içeriği

|                     |  |
|---------------------|--|
| Polisakkarit Mp, Da | 50104; 15738; 7189   |
| Monoşeker; mg/ml    | Fruktoz: $6,9 \times 10^{-3}$ ; Galaktoz: $4,1 \times 10^{-3}$ |
| TOC, ppm            | $4964 \pm 8$   |

Gazlaştırma deneyleri farklı destek maddelerine tutturulmuş Pt, Pd, Ru ve Raney Ni katalizörleri varlığında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar katalizörsüz deneylerden elde edilen sonuçlarla kıyaslanarak her bir katalizörün etkisi incelenmiştir. Tipik gazlaştırma deneylerinde katalizör içerisindeki Pt, Pd ve Ru'un miktarları 6,0 mg olacak şekilde katalizör örnekleri tartıldı. Örneğin, 50 ml çözelti için 0,12 g %5'lik Pt içeren katalizör kullanıldı. Raney Ni katalizörlerinin kullanıldığı deneyde ise 0,6 gram katalizör kullanıldı.

#### **4.3.1. Deney Süresinin Gazlaştırmaya Etkisi**

Deney süresinin gaz oluşumuna ve içeriğine etkisini görebilmek için 1, 2 ve 3 saat süreyle gazlaştırma deneyleri gerçekleştirildi. Bunun için 50 ml buğday samanı hidrolizatı 250°C'de aktif karbon destekli Pt katalizörü (% 5 Pt aktif karbon destekli) ile gazlaştırıldı. Gazlaştırmada 6 mg Pt içerecek şekilde (yani, 0,12 gram) katalizör kullanıldı. Gazlaştırma deneyinden elde edilen gazların miktarı ve içerikleri Çizelge 4.5'te gösterilmektedir. Bir saatlik gazlaştırma deneyinden elde edilen gaz hacmi 52,9 ml iken, deney süresinin iki saate çıkarılmasıyla gaz hacminde 19,6 mL'lik artış gözlenmiştir. Deney süresinin iki saatten üç saate çıkarılmasıyla gaz hacminde önemli bir artış gözlenmemiştir. İki saatlik deney sonunda 72,5 ml'lik gaz oluşurken, üç saatlik deney sonunda 74,6 ml gaz oluşmuştur (Çizelge 4.5).

Deney süresinin değiştirilmesiyle oluşan gazların içeriklerinde de değişiklik gözlenmektedir. En fazla hidrojen gazı (%61,6) iki saatlik gazlaştırma deneyinden elde edilmiştir. Deney süresinin üç saate çıkarılmasıyla birlikte hidrojen miktarında yaklaşık %5'lik bir azalma söz konusudur. Bir saat süreyle yapılan gazlaştırma deneyinden elde edilen hidrojen miktarı %49,7'dir.

Çizelge 4.5. Buğday samanı hidrolizatının %5 Pt (aktif karbon destekli) katalizörü ile 250°C’de farklı sürelerde gazlaştırılması

| Deney süresi | Oluşan gaz hacmi (ml) | Gaz Bileşimi (% mol) |         |                 |                 |                               |
|--------------|-----------------------|----------------------|---------|-----------------|-----------------|-------------------------------|
|              |                       | H <sub>2</sub>       | CO      | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> |
| 1 saat       | 52,9±2,3              | 49,7±0,2             | 2,7±0,1 | 40,8±0,1        | 6,8±1,6         | -                             |
| 2 saat       | 72,5±5,5              | 61,6±1,8             | -       | 31,4±0,9        | 6,1±0,2         | 0,9±0,1                       |
| 3 saat       | 74,6±1,9              | 56,6±1,1             | 1,7±0,2 | 33,8±1,1        | 6,6±0,0         | 1,3±0,0                       |

Deney süresinin değiştirilmesiyle diğer gazların içeriklerinde ciddi bir değişiklik gözlenmemiştir (Çizelge 4.5).

Hem toplam gaz hacimleri hem de gaz içerikleri (özellikle hidrojen yüzdesi) incelendiğinde iki saatlik deney süresinin gazlaştırmada yeterli olduğuna karar verilmiştir. Deneysel çalışmanın bundan sonraki aşamasında yapılan gazlaştırma deneyleri iki saatlik sabit sürede gerçekleştirilmiştir.

#### 4.3.2. Pt Katalizörünün Etkisi

Karbon, aktif karbon ve alümina destekli Pt katalizörünün (%5 Pt karbon destekli, %5 Pt aktif karbon destekli ve %5 Pt alümina destekli; Aldrich) buğday samanının gazlaştırılmasındaki etkisini görebilmek için 50 ml buğday samanı hidrolizatının 250°C’de 2 saat süreyle gazlaştırılması gerçekleştirildi. Deneylerde Pt içeriği 6 mg olacak şekilde katalizör kullanılmıştır (Örneğin; 50 ml çözelti için 0,12 g %5 Pt katalizörü). Gazlaştırma deneyinden elde edilen gazın miktarı ve içerikleri Çizelge 4.6’da gösterilmektedir. Katalizörsüz yapılan deneyde 14,6 ml gaz oluşurken, karbon ve aktif karbon üzerine tutturulmuş Pt katalizörünün kullanıldığı deneylerde oluşan gaz hacimleri sırasıyla 62,8 ve 72,5’tir. Alümina destekli Pt katalizörünün gazlaştırmadaki etkinliği karbon destekli katalizörlerden oldukça azdır. Alümina destekli Pt katalizörünün kullanıldığı gazlaştırma deneyinde elde edilen gaz miktarı 20,6 ml’dir.

Çizelge 4.6. Buğday samanı hidrolizatının Pt katalizörü ile 250°C’de 2 saat süreyle gazlaştırılması sonucu oluşan gazlar

| Katalizör             | Oluşan gaz hacmi (ml) | Gaz Bileşimi (% mol) |          |                 |                 |                               |
|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------|-----------------|-----------------|-------------------------------|
|                       |                       | H <sub>2</sub>       | CO       | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> |
| Katalizörsüz          | 14,6±1,6              | -                    | 26,1±0,3 | 73,9±1,1        | -               | -                             |
| Pt % 5 (karbon)       | 62,8±4,8              | 66,3±0,2             | 2,4±0,1  | 7,3±0,1         | 23,2±1,6        | 0,8±0,1                       |
| Pt % 5 (aktif karbon) | 72,5±5,5              | 61,6±1,8             | -        | 31,4±0,9        | 6,1±0,2         | 0,9±0,1                       |
| Pt % 5 (alümina)      | 20,6±1,1              | 56,4±1,1             | 7,1±0,2  | 36,5±1,1        | -               | -                             |

Aktif karbon destekli % 5 Pt katalizörünün gazlaştırmada diğer Pt katalizörlerine göre daha etkin olduğu görülmektedir. Sulu faz reformlama deneylerinde Pt katalizörlünün iyi performans gösterdiği bilinmektedir (Davda ve ark., 2003). Pt, hem C-C hem de C-O bağ kopmasını katalizlemekte, reformlama boyunca H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> gibi gazlar ve diğer alkanları meydana getirmektedir.

Katalizör kullanımıyla oluşan gazların içeriklerinde de çok önemli farklılık gözlenmiştir. Katalizörsüz deneylerde sadece CO ve CO<sub>2</sub> gazları oluşmaktadır, H<sub>2</sub> ve diğer gazlara rastlanılmamaktadır. Katalizör kullanımıyla hidrojen miktarında önemli artış söz konusudur. Hidrojen oluşumu açısından etkinlik sırası Pt %5 (karbon) > Pt % 5 (aktif karbon) > Pt % 5 (alümina) şeklindedir. En fazla metan gazı (%23,2) karbon destekli Pt katalizörünün kullanıldığı deneylerden elde edilirken, en fazla CO<sub>2</sub> gazı (31,4) aktif karbon destekli Pt katalizörünün kullanıldığı deneyden elde edilmiştir.

#### 4.3.3. Pd Katalizörünün Etkisi

50 ml buğday samanı hidrolizatının 250°C’de alümina, aktif karbon ve karbon destekli Pd (6,0 mg) katalizörü (%5 Pd alümina destekli,% 5 Pd aktif karbon destekli ve % 1 Pd karbon destekli; Aldrich) ile 2 saat süreyle gazlaştırıldı. Pt katalizörünün kullanıldığı deneylerde olduğu gibi, Pd katalizörünün kullanıldığı deneylerde de

katalizör kullanımıyla birlikte oluşan gaz hacminde artış söz konusudur. Pd katalizörü ile yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen gazların hacimleri ve içerikleri Çizelge 4.7’de görülmektedir. Farklı destek materyallerine tutturulmuş Pd katalizörlerinin gazlaştırmadaki etkisi irdelendiğinde, en fazla gaz (40,4 ml) hacmi aktif karbon üzerine tutturulmuş Pd katalizörünün kullanılmasından elde edilmiştir. Aktif karbon üzerine tutturulmuş %5 ve karbon üzerine tutturulmuş %1’lik Pd (6,0 mg) katalizörlerinden elde edilen gaz hacimleri kıyaslandığında, aktif karbon üzerine tutturulmuş %5’lik Pd (6,0 mg) katalizörünün kullanıldığı deneylerden elde edilen gaz miktarı 14,7 ml daha fazladır. Pt katalizörlerinin aksine Pd katalizörlerinin kullanıldığı deneylerde yaklaşık %30 daha fazla CO oluşmaktadır. Metan oluşumu ise Pt’nin kullanıldığı deneylerde biraz daha fazladır.

Çizelge 4.7. Buğday samanı hidrolizatının Pd katalizörü ile 250°C’de 2 saat süreyle gazlaştırılması sonucu oluşan gazlar

| Katalizör             | Oluşan gaz hacmi (ml) | Gaz Bileşimi (% mol) |          |                 |                 |
|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------|-----------------|-----------------|
|                       |                       | H <sub>2</sub>       | CO       | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> |
| Katalizörsüz          | 14,6±1,6              | -                    | 26,1±0,3 | 73,9±1,1        | -               |
| Pd % 1 (karbon)       | 25,7±0,4              | 27,0±0,1             | 41,7±0,7 | 31,3±0,2        | -               |
| Pd % 5 (aktif karbon) | 40,4±3,7              | 39,9±0,4             | 36,7±0,9 | 19,0±0,6        | 4,4±0,4         |
| Pd % 5 (alümina)      | 26,4±1,7              | 37,0±0,5             | 40,9±1,8 | 22,1±0,6        | -               |

Çizelge 4.7’de görüldüğü gibi Pd % 5 (aktif karbon) katalizörünün gazlaştırmada diğer Pd katalizörlerine göre daha etkilidir. Hidrojen oluşum etkinliği açısından Pd % 5 (aktif karbon) > Pd % 5 (alümina) > Pd % 1 (karbon) şeklindedir.

#### 4.3.4. Ru Katalizörünün Etkisi

50 ml buğday samanı hidrolizatının 250°C’de karbon ve alümina destekli Ru (6,0 mg) katalizörü (%5 Ru karbon destekli, % 5 Ru alümina destekli, Aldrich) ile 2 saat gazlaştırıldı. Ru katalizörü ile yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen

gazların hacimleri ve içerikleri Çizelge 4.8’de görülmektedir. Ru katalizörünün kullanıldığı deneylerde en fazla gaz hacmi 37,9 ml’dir.

Çizelge 4.8’den de görüldüğü gibi karbon destekli Ru katalizörü gazlaştırmada alümina destekli Ru katalizörüne göre daha etkindir. Hidrojen oluşum etkinliği Ru % 5 (karbon) > Ru % 5 (alümina) şeklindedir.

Çizelge 4.8. Buğday samanının hidrolizatının Ru katalizörü ile 250°C’de 2 saat süreyle gazlaştırılması sonucu oluşan gazlar

| Katalizör        | Oluşan gaz hacmi (ml) | Gaz Bileşimi (% mol) |          |                 |
|------------------|-----------------------|----------------------|----------|-----------------|
|                  |                       | H <sub>2</sub>       | CO       | CO <sub>2</sub> |
| Katalizörsüz     | 14,6±1,6              | -                    | 26,1±0,3 | 73,9±1,1        |
| Ru % 5 (karbon)  | 37,9±0,1              | 62,8±1,4             | 5,5±0,2  | 31,7±0,5        |
| Ru % 5 (alümina) | 23,8±1,1              | 50,5±0,2             | 4,9±0,1  | 44,6±0,1        |

#### 4.3.5. Raney Ni Katalizörünün Etkisi

50 ml buğday samanı hidrolizatının 250°C’de Raney Ni 2400 katalizörü ve Raney Ni 2800 ile 2 saat gazlaştırıldı. Deneyde, 0,6 g katalizör kullanılmıştır (50 ml çözelti için Raney Ni 2400 sulu çözeltisinden 0,64 ml ve Raney Ni 2800 sulu çözeltisinden 0,48 ml alınmıştır). Raney Ni katalizörleri adsorplanmış hidrojen içerdiklerinden tanık deney yapılarak, katalizörden açığa çıkan hidrojen miktarı belirlenmiştir. Buradan elde edilen hidrojen miktarı biyokütlenin kullanılmasıyla yapılan deneyden elde edilen miktardan çıkarılarak, sadece biyokütlenin gazlaştırılmasından oluşan gaz miktarı ve içerikleri saptanmıştır. Hesaplamalar EK-A’da yer almaktadır. Tanık deneylerde sadece su ve Raney Ni katalizörü kullanılmıştır. Tanık deneylerde Raney Ni 2400 katalizörünün kullanılmasıyla 87,7 ml, Raney Ni 2800 katalizörünün kullanıldığı deneylerde ise 63,1 ml hidrojen gazının oluştuğu belirlenmiştir.

Raney Ni 2400 katalizörü ile Raney Ni 2800 katalizörlerinin etkinlikleri kıyaslandığında Raney Ni 2400 katalizörünün daha etkin olduğu görülmektedir. Raney Ni 2800 katalizörü ile yapılan gazlaştırma deneyinden elde edilen gaz hacmi 294 ml iken, Raney Ni 2400 katalizörünün kullanıldığı deneyden elde edilen gaz hacmi 450,7 ml'dir. Oluşan gazların içerikleri incelendiğinde en fazla hidrojen gazı Raney Ni 2400 katalizörünün kullanıldığı deneyden elde edilmiştir (%68,9'a karşılık %51,0). Her iki katalizörle yapılan deneyde CO'e rastlanmamaktadır. Bu sonuçlar katalizör varlığında CO'in CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>'i üretmek üzere (su-gaz reaksiyonu) su ile tepkimeye girdiğini göstermektedir. CO<sub>2</sub> yüzdesinde ise önemli bir fark yoktur. Metan yüzdesinde önemli fark vardır. Raney Ni 2400 katalizörü ile yapılan gazlaştırma deneyinden elde edilen gazın metan içeriği %4,8 iken, Raney Ni 2800 katalizörü ile yapılan gazlaştırma deneyinden elde edilen gazın metan içeriği ise %19,8'dir.

Çizelge 4.9. Buğday samanı hidrolizatının Raney Ni ile 250°C'de 2 saat süreyle gazlaştırılması sonucu oluşan gazlar

| Katalizör     | Oluşan gaz hacmi (ml) | Gaz Bileşimi (% mol) |          |                 |                 |
|---------------|-----------------------|----------------------|----------|-----------------|-----------------|
|               |                       | H <sub>2</sub>       | CO       | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> |
| Katalizörsüz  | 14,6±1,6              | -                    | 26,1±0,3 | 73,9±1,1        | -               |
| Raney Ni 2400 | 450,7±6,1             | 68,9±0,4             | -        | 26,3±0,5        | 4,8±0,1         |
| Raney Ni 2800 | 294±19                | 51,0±3,6             | -        | 29,2±1,5        | 19,8±1,4        |

Özetle söylemek gerekirse en etkin olan katalizör Raney Ni 2400 katalizörüdür. Çünkü en fazla gaz bu katalizörün kullanılmasıyla elde edilmiştir (450,7 ml). Ayrıca hidrojenle en zengin (%68,9) gaz Raney Ni 2400 katalizörünün kullanıldığı deneyden elde edilmiştir (Çizelge 4.9).

#### 4.3.6. Katalizör Etkinliği

Yukarıdaki sonuçlar ve yapılan tartışmalar Raney Ni katalizörünün daha gazlaştırmada daha etkin olduğunu göstermektedir. Daha önce de belirtildiği gibi Pt,

Pd ve Ru katalizörlerinden 0,12 gram, Raney Ni katalizöründen ise 0,60 gram tartılarak gazlaştırma deneyleri gerçekleştirildi. Raney Ni katalizörünün daha etkin görünmesinin nedeni daha fazla miktarda katalizör kullanımından kaynaklanıyor olabilir. Dolayısıyla bir seri deneyde Pt ve Raney Ni katalizörlerinden eşit miktarlarda (0,6 gram) alınarak gazlaştırma deneyleri yapıldı. Bunun için 50 ml buğday samanı hidrolizatı 250°C’de aynı miktarlarda katalizörler kullanılarak (Pt % 5 (aktif karbon), Raney Ni 2400 ve Raney Ni 2800) 2 saat gazlaştırıldı. Yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen gazların hacimleri ve içerikleri Çizelge 4.10’da görülmektedir.

Çizelge 4.10. Buğday samanı hidrolizatının 250°C sıcaklıkta gazlaştırılmasında Pt ve Raney Ni katalizörlerinden elde edilen gaz bileşimlerinin kıyaslanması

| Katalizör             | Oluşan gaz hacmi (ml) | Gaz Bileşimi (% mol) |                 |                 |                               |
|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|
|                       |                       | H <sub>2</sub>       | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> |
| Pt % 5 (aktif karbon) | 108,5±3,5             | 42,3±3,5             | 46,4±2,1        | 9,2±0,5         | 2,1±0,1                       |
| Raney Ni 2400         | 450,7±6,1             | 68,9±0,4             | 26,3±0,5        | 4,8±0,1         | -                             |
| Raney Ni 2800         | 294±19                | 51,0±3,6             | 29,2±1,5        | 19,8±1,4        | -                             |

En fazla gaz (450,7 ml) Raney Ni 2400 katalizörünün kullanıldığı deneyden elde edilmiştir. Gaz kompozisyonları karşılaştırıldığında hidrojen oluşum etkinliği Raney Ni 2400 > Raney Ni 2800 > Pt % 5 (aktif karbon) azalan sırasını izlemektedir. En fazla CO<sub>2</sub> oluşumu (%46,4) Pt % 5 (aktif karbon) katalizörünün kullanıldığı deneyde görülmektedir. Bu katalizörlerle yapılan deneylerde oluşan gazların içerisinde CO gazının gözlenmemesi gaz-su tepkimesinin (CO+H<sub>2</sub>O=H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>) etkin bir şekilde gerçekleşmesinden kaynaklanıyor olmalıdır.

#### 4.3.7. Model Bileşik Olarak Glikozun Gazlaştırılması

Çalışmanın bu aşamasında model bileşik olarak glukoz, Pt katalizörü kullanılarak gazlaştırıldı ve elde edilen gazın içeriği aynı koşullarda buğday samanının gazlaştırılmasından elde edilen gazın içeriği ile kıyaslandı. Gazlaştırma

için 2,5 g glukoz tartılıp bir miktar suda çözüldükten sonra çözelti hacmi 250 ml'ye tamamlanmıştır. Bu çözeltinin toplam organik karbon içeriği 4000 ppm'dir (gazlaştırma deneylerinde kullanılan hidrolizatın toplam organik karbon içeriği yaklaşık 4900 ppm'dir). Hazırlanan bu glukoz çözeltisinden 50 ml alınarak 250°C'de katalizörsüz ve katalizörlü olarak 2 saat gazlaştırılması gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak (0,12 g) karbon destekli Pt katalizörü kullanılmıştır. Gazlaştırma deneyinde elde edilen gazın miktarı ve kompozisyonu Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Glukozun kullanıldığı katalizörsüz gerçekleştiren gazlaştırma deneylerinden elde edilen gaz hacmi 20,1 mL iken, katalizör kullanımıyla elde edilen gazın hacmi 303,1 ml'dir. Katalizör kullanılmasıyla birlikte gaz oluşumunda çok önemli (283 ml'lik ) bir artış görülmüştür. Kullanılan katalizör (Pt) sadece gaz miktarını değil, aynı zamanda oluşan gazların içeriklerini de ciddi anlamda etkilemiştir. Katalizörsüz deneylerde sadece CO (%21,9) ve CO<sub>2</sub> (%78,1) gazları oluşmuştur. Katalizörsüz deneylerde hidrojen oluşmazken, katalizörlü deneylerde oluşan hidrojenin yüzdesi % 60,2'dir. Ayrıca glukozun gazlaştırılmasında katalizör kullanımıyla CO ve CO<sub>2</sub> miktarlarında ciddi azalma söz konusudur. Katalizörsüz deneylerde CO yüzdesi %21,9 iken katalizörlü deneyde CO'e rastlanmamaktadır. Katalizörsüz deneylerde CO<sub>2</sub> yüzdesi %78,1 iken, katalizör kullanılması sonucu oluşan gazda CO<sub>2</sub> yüzdesi %30,1'e azalmıştır. Glukozun gazlaştırılmasında katalizörsüz deneyde metan ve etan oluşumu gözlenmezken, katalizörlü deneylerde oluşan gazların %5,0'i metan, %4,7'si etandır (Çizelge 4.11).

Çizelge 4.11. Glukoz ve buğday samanı hidrolizatının 250°C sıcaklıkta Pt %5 (karbon destekli) katalizörü ile 2 saat gazlaştırılması sonucu oluşan gazlar

| Deney  | TOC (ppm)        |                    | Oluşan gaz hacmi (ml) | Gaz Bileşimi (% mol) |                  |                  |                  |                               |
|--|------------------|--------------------|-----------------------|----------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|
|  | Deney öncesi     | Deney sonrası      |                       | H <sub>2</sub>       | CO               | CO <sub>2</sub>  | CH <sub>4</sub>  | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> |
| Glukoz;<br>Katalizörsüz                          | 4000<br>±<br>0,1 | 1922<br>±<br>1,8   | 20,1<br>±<br>2,9      | -                    | 21,9<br>±<br>0,4 | 78,1<br>±<br>1,9 | -                | -                             |
| Glukoz;<br>Pt % 5<br>(karbon)                    | 4000<br>±<br>0,1 | 802<br>±<br>0,4    | 303,1<br>±<br>2,1     | 60,2<br>±<br>1,8     | -                | 30,1<br>±<br>1,5 | 5,0<br>±<br>0,2  | 4,7<br>±<br>0,2               |
| Buğday samanı hidrolizatı;<br>Pt % 5<br>(karbon) | 4964<br>±<br>8   | 3589,5<br>±<br>4,1 | 62,8<br>±<br>4,8      | 66,3<br>±<br>0,2     | 2,4<br>±<br>0,1  | 7,3<br>±<br>0,1  | 23,2<br>±<br>1,6 | 0,8<br>±<br>0,1               |

Buğday samanı ve glukozun (model bileşik olarak) Pt katalizörü eşliğinde gazlaştırılmasından elde edilen gazların hacimleri ve içerikleri incelendiğinde ciddi farklılıklar söz konusudur. Katalizör varlığında glukozun gazlaştırılmasından 303,1 mL gaz oluşurken, buğday samanının aynı koşullarda gazlaştırılmasından 62,8 mL gaz oluşmuştur. Gaz miktarlarındaki bu farklılık gazlaştırmada kullanılan glukoz ve buğday samanının yapısındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Biyokütle ve model bileşiğin yapısındaki farklılık sadece gaz miktarlarını değil, aynı zamanda oluşan gazların içeriklerini de etkilemektedir. Glukozun Pt katalizörü ile gazlaştırılması sonucu hidrojen mol yüzdesi %60,2 iken, biyokütlenin gazlaştırılmasından elde edilen hidrojenin mol yüzdesi %66,3'dir. Ayrıca glukozun gazlaştırılmasından elde edilen gaz karışımında CO'e rastlanmazken, buğday samanından elde edilen gaz karışımı içerisinde %2,4 CO bulunmuştur. Oluşan gazların CO<sub>2</sub> içerikleri incelendiğinde, glukozun kullanıldığı gazlaştırma deneylerinde (%22,8) daha fazla CO<sub>2</sub> oluşmuştur (%30,1 karşılık %7,3). Buğday samanı ve glukozun gazlaştırılmasından elde edilen gazların gaz bileşimindeki farklılık metan ve etan içeriklerinde de gözlenmiştir. Glukozun gazlaştırılması sonucu oluşan gazın %5,0'i

(mol bazında) metan iken, buğday samanından elde edilen gazın %23,2'i metandır. Buğday samanının gazlaştırılmasından elde edilen etan (%0,8), glukozun gazlaştırılmasından elde edilen etandan (%4,7) daha azdır (Çizelge 4.11). Gaz bileşimindeki farklılığın nedeni tartışmasız model bileşik ile biyokütle yapısındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır.

Gazlaştırma deneylerinden önce ve sonra glukoz çözeltisindeki toplam organik karbon (TOC) miktarları analiz edildi. Katalizörsüz yapılan gazlaştırma deneylerinde TOC değerindeki azalma 2078 ppm'dir (4000-1922). Pt katalizörünün kullanıldığında gazlaştırma deneylerinden sonra çözeltinin toplam organik karbon içeriği 802 ppm olmuştur. Yani, 3198 ppm'lik azalma söz konusudur. Buğday samanının Pt katalizörü gazlaştırılması sonucu TOC değerinde yaklaşık 1375 ppm'lik (4964 ppm'den 3589 ppm'e) azalma söz konusudur.

#### **4.3.8. Buğday Samanının Doğrudan Gazlaştırılması**

Bir seri deneyde 250°C sıcaklıkta buğday samanı Pt katalizörü eşliğinde doğrudan gazlaştırılarak oluşan gazların içerikleri incelendi. Doğrudan gazlaştırma deneylerinden elde edilen gazların yüzde gaz bileşimi ile hidrolizat çözeltilerinin aynı koşullarda gazlaştırılmasından elde edilen gazların yüzde gaz bileşimi arasında önemli farklılığın olup olmadığı incelendi. Bunun için 1,55 gram buğday samanı üzerine 50 ml su ilave edildikten sonra 250°C sıcaklıkta Pt katalizörü (0,12 gram) eşliğinde buğday samanının doğrudan gazlaştırılması gerçekleştirildi. Deney sonuçları Çizelge 4.12'de gösterilmektedir. Deney süresinin gaz hacmine ve bileşimine etkisini irdelemek için buğday samanının 2 ve 4 saatlik deney sürelerinde doğrudan gazlaştırıldı. Çizelge 4.12'de 1 ve 2 numaralı sonuçlar farklı sürelerde gerçekleştirilen gazlaştırma deneylerinden elde edilen sonuçları göstermektedir. Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi buğday samanının doğrudan gazlaştırılmasında deney süresinin 2 saatten 4 saate çıkarılmasıyla gaz bileşiminde çok önemli fark gözlenmemekte, gaz hacminde 11 ml'lik artış söz konusudur (1 ve nolu deneyler). Doğrudan gazlaştırmada en fazla oluşan gaz CO<sub>2</sub> (%72) gazıdır.

Buğday samanı hidrolizatının aynı koşullarda gazlaştırılmasından elde edilen gazın hacminde ve bileşiminde ciddi farklılık vardır (Çizelge 4.12'de 1 ve 3 nolu

deneyler). Doğrudan gazlaştırmada daha fazla gaz oluşmaktadır (63 ml'ye karşılık 131 ml). Bu farkın nedeni aşağıdaki gibi açıklanabilir. Gazlaştırmada kullanılan hidrolizat çözeltisindeki örneğin içeriği hidroliz sonrası sulu faza geçen bileşenlerle sınırlı iken, doğrudan gazlaştırmada kullanılan örnek hem çözünen hem de çözünmeyen bileşenleri içermektedir. Gazlaştırmaya katalizör eşliğinde hem çözünen hem de çözünmeyen bileşenlerin katkıda bulunacağı düşünüldüğünde doğrudan gazlaştırmada daha fazla hacimde gaz ürün elde edilmesi beklenen sonuçtur. Buğday samanının doğrudan gazlaştırılmasından elde edilen gazın bileşimi ile hidrolizatın gazlaştırılmasından elde edilen gazın bileşiminde gazların hidrojen, karbondioksit ve metan içeriklerinde çok önemli farklılık gözlenmektedir. Doğrudan gazlaştırmadan elde edilen gazın mol bazında % 16,4'ü H<sub>2</sub> iken, hidrolizatın gazlaştırılmasından elde edilen gazın % 66,3'ü H<sub>2</sub>'dir. Yani hidrolizat çözeltisinin kullanıldığı deneyde hidrojen gazı bakımından % 50'lik artış söz konusudur. Bir başka önemli fark CO<sub>2</sub> yüzdesinde görülmektedir. Doğrudan gazlaştırma sonucu oluşan gazın % 72,0'ni CO<sub>2</sub> gazı oluşturmaktadır. Hidrolizat çözeltisinden edilen gazın sadece % 7,3'ü CO<sub>2</sub> gazıdır (Çizelge 4.12'de 1 ve 3 nolu deneyler). Oluşan gazların metan içerikleri incelendiğinde doğrudan gazlaştırma sonunda elde edilen gazın metan içeriği %7,0'i iken, hidrolizatın gazlaştırılmasından elde edilen gazın metan içeriği % 23,2'dir. CO ve C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> gazlarının içeriğinde önemli farklılık gözlenmemektedir.

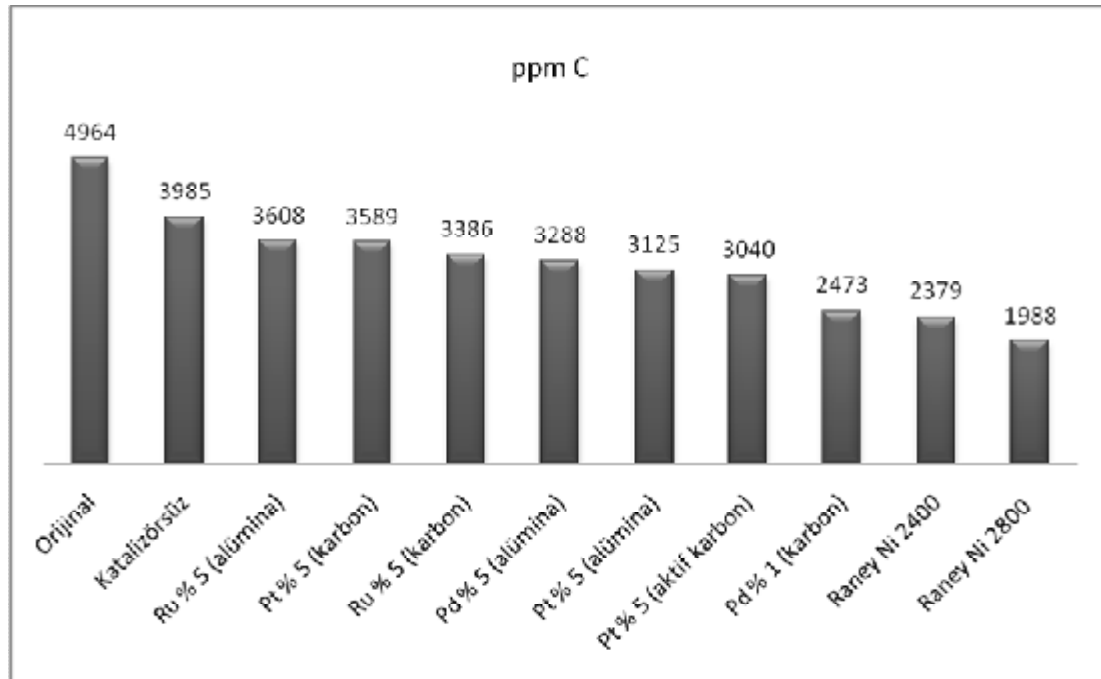
Çizelge 4.12. Buğday samanının ve hidrolizatının 250°C sıcaklıkta %5 Pt katalizörü ile gazlaştırılması sonucu oluşan gazlar

| Deney No       | Deney                  | Oluşan gaz hacmi (ml) | Gaz Bileşimi (% mol) |         |                 |                 |                               |
|----------------|------------------------|-----------------------|----------------------|---------|-----------------|-----------------|-------------------------------|
|                |                        |                       | H <sub>2</sub>       | CO      | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> |
| 1              | Pt % 5 karbon (2 saat) | 131±7                 | 16,4±0,8             | 3,2±0,2 | 72,0±3,4        | 7,0±0,3         | 1,4±0,1                       |
| 2              | Pt % 5 karbon (4 saat) | 142±1                 | 15,1±1,3             | 2,5±0,1 | 73,0±1,7        | 7,9±0,2         | 1,5±0,1                       |
| 3 <sup>a</sup> | Pt % 5 karbon (2 saat) | 63±5                  | 66,3±0,2             | 2,4±0,1 | 7,3±0,1         | 23,2±1,6        | 0,8±0,1                       |

<sup>a</sup>Hidrolizat çözeltisi

#### 4.4. TOC Analizi

Gazlaştırma deneylerinden önce ve sonra sulu çözeltide bulunan toplam organik karbon miktarı Toplam Organik Karbon Analizörü (TOC) cihazı ile belirlendi. TOC analizi ile ilgili sonuçlar Şekil 4.3'te görülmektedir. Gazlaştırma öncesi orijinal çözeltideki toplam organik karbon miktarı 4964 ppm'dir. Katalizör kullanılmadan 250°C'de yapılan iki saatlik gazlaştırma deneyinde sulu çözeltide kalan toplam organik karbon değeri 3985 ppm'dir. Yani çözeltinin toplam organik karbon içeriğinde 979 ppm'lik azalma söz konusudur ve oluşan gazlar sadece CO ve CO<sub>2</sub>'den oluşmaktadır (Çizelge 4.9). Farklı katalizörlerin kullanılmasıyla yapılan gazlaştırma deneyleri sonunda çözeltideki toplam organik karbon değerleri de kullanılan katalizörlere bağlı olarak azalmaktadır (Şekil 4.3). Gazlaştırma deneyleri sonunda çözeltideki toplam organik karbon içeriği farklı katalizörlerin kullanılmasıyla aşağıdaki sırayla azalmaktadır: Ru%5 (alümina) > Pt%5 (karbon) > Ru%5 (karbon) > Pd%5 (alümina) > Pt%5 (alümina) > Pt%5 (aktif karbon) > Pd%1 (karbon) > Raney Ni 2400 > Raney Ni 2800.



Şekil 4.3. Katalizörlü ve katalizörsüz ortamda 250°C'de iki saat süreyle yapılan gazlaştırma sonrası sulu çözeltideki TOC değerlerinin karşılaştırılması

Gazlaştırma deneylerinden sonra çözeltilerdeki organik karbon miktarı incelendiğinde, en az toplam organik karbon içeren çözelti Raney Ni 2800 katalizörünün kullanıldığı deneyden elde edilmiştir. Çözeltideki TOC değerlerinin azalmasıyla daha fazla organik karbonun gaz ürünlere dönüştüğü düşünülebilir. Sadece TOC değerlerine bakılarak Raney Ni 2800 katalizörünün gazlaştırmada en etkin katalizör olduğu söylenemez. Gazlaştırma sonunda oluşan gaz miktarı ve gazların içerikleri de göz önünde bulundurulmalıdır. Raney Ni 2400 ve Raney Ni 2800 katalizörlerin kullanıldığı deneylerden elde edilen çözeltide TOC değerleri sırasıyla 2379 ve 1988 ppm'dir. Çözeltideki toplam organik karbon azalışına bakılacak olursa Raney Ni 2800 katalizörünün daha etkin olduğu düşünülebilir. Çünkü Raney Ni 2800 katalizörü ile yapılan deney sonunda çözeltideki toplam organik karbon miktarı Raney Ni 2400 katalizörünün kullanıldığı deneyden (2379-1988) 391 ppm daha azdır. Çizelge 4.9'de her iki katalizörün kullanılmasıyla yapılan deneyden elde edilen gaz hacimleri ve içerikleri yer almaktadır. Gaz hacimleri kıyaslandığında Raney Ni 2400 katalizörünün kullanıldığı deneyde yaklaşık 450 ml gaz oluşurken, Raney Ni 2800 katalizörünün kullanıldığı deneyde 294 ml gaz oluştuğu görülmektedir. Ayrıca oluşan gazların içerikleri incelendiğinde Raney Ni 2400 katalizörü ile yapılan deneyde daha fazla (%17,9) hidrojen gazı (%51 karşılık %68,9) oluştuğu görülmektedir. Bir başka önemli farklılık CH<sub>4</sub> miktarında gözlenmektedir. Raney Ni 2800 katalizörü ile yapılan deneyde yaklaşık %15 daha fazla metan gazı oluşmaktadır. Raney Ni 2800 katalizörü ile yapılan deneyde yaklaşık %15 daha fazla metan oluşumu, bu katalizörle yapılan deneydeki çözeltinin organik karbon miktarının da daha az olacağı anlamına gelmektedir. Bu sonuçlar Raney Ni 2400 katalizörünün hidrojen oluşumunda, Raney Ni 2800 katalizörünün ise metan oluşumunda daha etkili olduğunu göstermektedir.

Özetle, katalizörün gazlaştırmadaki etkinliği incelendiğinde TOC değerlerinin yanı sıra oluşan gaz miktarı ve gaz içeriklerinin de incelenmesi gerekmektedir.

#### **4.5. Gazlaştırma Sonrası Çözeltinin Monoşeker ve Polisakkarit Analizi**

Gazlaştırma sonrası elde edilen çözeltilerde meydana gelen değişiklikleri incelemek adına monoşeker ve polisakkarit analizleri yapılmıştır. Bunun için

gazlaştırma sonrası çözeltiler deriştirildikten sonra santrüfüjlenmiş ve berrak çözelti deiyonize suda 3 gün diyaliz edilmiştir (Serva Membra-Cell Dialysis Tubing, MWCO: 3500 Da). Diyaliz işlemi sonrasında diyaliz kesesinin içinde kalan çözelti belirli bir hacme kadar deriştirildikten sonra polisakkarit içeriğine bakılmıştır. Deriştirilen diyaliz kesesi dışındaki çözeltide ise monoşekerlere bakılmıştır.

Gazlaştırmada kullanılan hidrolizatta monoşeker olarak başlıca fruktoz ( $6,9 \times 10^{-3}$  mg/mL) ve galaktoz ( $4,1 \times 10^{-3}$  mg/mL) bulunmaktadır. Gazlaştırma sonunda ise bu monoşekerlere rastlanmamıştır. Kullanılan katalizöre bağlı olarak 0,01-0,05 mg/mL arasında değişen arabinoza rastlanılmıştır. Pt %5 (karbon) katalizörünün kullanıldığı gazlaştırma deneyi sonunda sulu çözeltideki arabinoz miktarı 0,01 mg/mL, Pt %5 (alümina) katalizörünün kullanıldığı deneyde 0,05 mg/mL, Pd %5 (aktif karbon) katalizörünün kullanıldığı deneyde 0,03 mg/mL, Pd %5 (alümina) katalizörünün kullanıldığı deneyde 0,02 mg/mL ve Ru %5 (alümina) katalizörünün kullanıldığı deneyde ise 0,02 mg/mL civarında arabinoza rastlanılmıştır.

Katalizörlü ve katalizörsüz ortamda 250°C sıcaklıkta yapılan gazlaştırma deneyleri sonunda çözeltilerin polisakkarit içerikleri Çizelge 4.13'te yer almaktadır. Gazlaştırmada kullanılan çözeltilerin başlangıçtaki polisakkarit bileşimi (bakınız Çizelge 4.4) 50104; 15738; 7189 Da'dur. Gazlaştırma deneyleri sonunda çözeltideki polisakkarit bileşiminde artışlar olduğu gözlenmektedir. Bu artışın nedeni gazlaştırma işlemi esnasında karbonhidratların agglomerizasyonu ile açıklanabilir.

Çizelge 4.13. 250°C sıcaklıkta buğday samanı hidrolizatının farklı katalizör eşliğinde gazlaştırması sonrası geriye kalan çözeltinin polisakkarit içeriği. (Gazlaştırma öncesi çözeltinin polisakkarit bileşimi 50104; 15738; 7189 Da'dur)

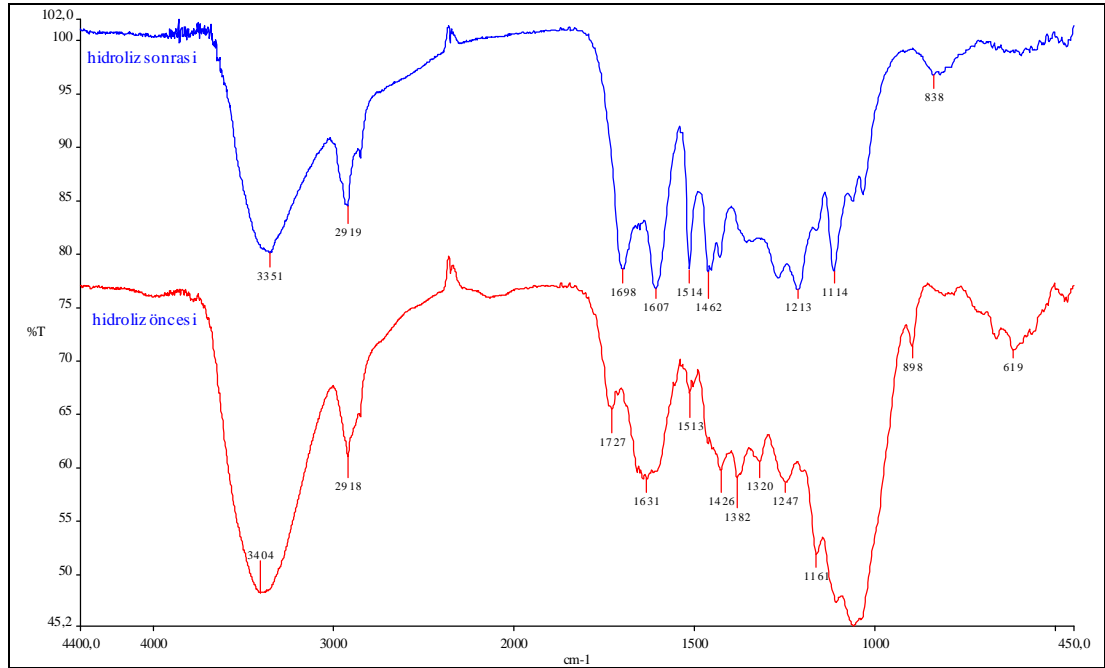
| Kullanılan Katalizörler | Polisakkarit içeriği (Mp, Da) |
|-------------------------|-------------------------------|
| Katalizörsüz            | 70663; 23860                  |
| Pt % 5 (karbon)         | 69751; 26393                  |
| Pt % 5 (aktif karbon)   | 67260; 27580                  |
| Pt % 5 (alümina)        | 70809; 24593; 11341           |
| Pd % 1 (karbon)         | 80039; 14268                  |
| Pd % 5 (aktif karbon)   | 71979; 24886; 11231           |
| Pd % 5 (alümina)        | 74892; 9458                   |
| Ru % 5 (karbon)         | 71165; 27923                  |
| Ru % 5 (alümina)        | 68533; 23219; 10668           |
| Raney Ni 2400           | 70655; 24062                  |
| Raney Ni 2800           | 69240; 24444                  |

#### 4.6. İnfrared Spektrumları

Fourier transform infrared spektroskopi (FTIR), çözündürme işleminin daha iyi anlaşılması açısından biyokütlenin yapısında meydana gelen kimyasal değişimlerin kalitatif belirlenmesinde kullanılmıştır. Şekil 4.4 işlem görmemiş buğday samanı ile 250°C sıcaklıkta subkritik su ile hidrolizden sonra kalan buğday samanının infrared spektrumlarını göstermektedir.

Buğday samanı örneklerinin infrared spektrumlarında 3345-3352  $\text{cm}^{-1}$ 'de O-H gerilmelerine ait, 2919  $\text{cm}^{-1}$  ise C-H gerilmelerine ait bandlar görülmektedir. İşlem görmemiş buğday samanında 1727  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen band hemiselüloz yapısındaki karbonil grubuna ait gerilmelerden kaynaklanmaktadır (Sun ve ark., 2002). Bu bandın subkritik su ile hidroliz işleminden sonra kaybolması hemiselüloz yapısındaki ester bağlarının kırılması ve fenoliklerin açığa çıkması ile açıklanabilir (Corredor, 2008; Sene ve ark., 1994). 1514  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen bandlar lignin yapısındaki guaiacyl halkasının aromatik C-O gerilmelerinin bir sonucudur (Pandey, 1999). 1460  $\text{cm}^{-1}$  ve 1320  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen bandlar ise lignindeki syringyl halkalarından kaynaklanan absorpsiyonları göstermektedir (Faix, 1992; Pandey, 1999; Sun ve Tomkinson, 2004). Bu bandlar işlem görmüş buğday samanı örneklerinde belirgin değişikliklere uğramıştır. 1114  $\text{cm}^{-1}$  ve 910  $\text{cm}^{-1}$ 'da görülen bandlar sırasıyla kristalin ve amorf selülozlarının C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Selülozdaki C-H titreşimleri ve C-O-C glikozidik bandlarındaki antisimetrik

titreşimler  $1426\text{ cm}^{-1}$  ve  $1161\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir.  $1382\text{ cm}^{-1}$ 'deki band selülozdaki C-H gerilmelerine aittir (Liu ve ark., 2005). Bu bandların şiddetindeki değişimler buğday samanının delignifikasyonunu ve dolayısıyla hidrolizini açıkça göstermektedir.



Şekil 4.4. İşlem görmemiş buğday samanı ile  $250^{\circ}\text{C}$ -subkritik su ile hidrolizden sonra kalan buğday samanının FTIR spektrumları

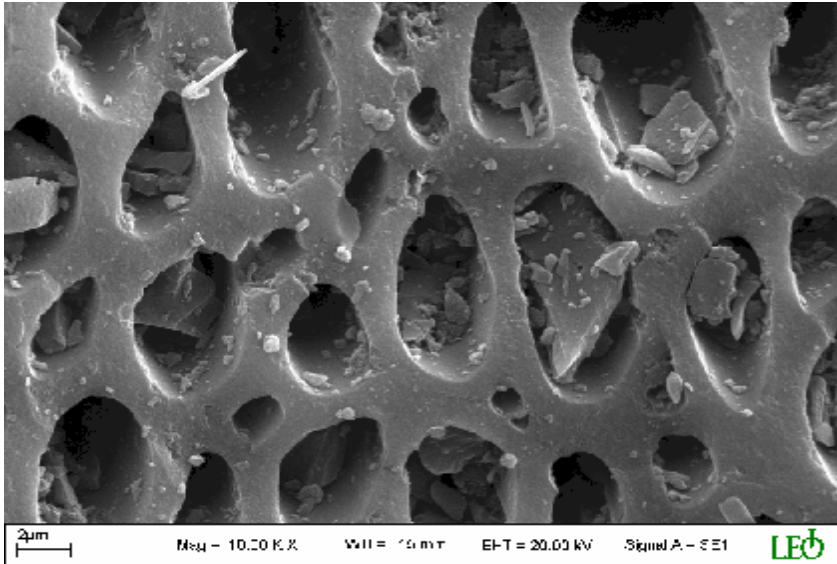
#### 4.7. Katalizörlerin SEM ve TEM Analizleri

Gazlaştırmada kullanılan bazı katalizörlerin deney öncesi ve sonrası SEM analizleri yapılarak gazlaştırmadan sonra katalizör yapısında değişikliğin olup olmadığı incelendi. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da %5 Pd (aktif karbon) katalizörünün gazlaştırma deneyinden önce ve sonra SEM görüntüleri yer almaktadır. SEM görüntülerinden de anlaşıldığı gibi buğday samanı hidrolizatının Pd katalizörü ile gazlaştırılması sonucu katalizör yüzeyinde önemli bir değişiklik gözlenmemektedir. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de ise %5 Pt (aktif karbon) katalizörünün gazlaştırma deneyinden önce ve sonra SEM görüntüleri yer almaktadır. SEM görüntüleri Pt katalizöründe de gazlaştırma sonunda önemli bir değişikliğin olmadığını göstermektedir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da %5 Ru (karbon) katalizörünün deney öncesi ve sonrası SEM görüntüsü gösterilmiştir. SEM görüntüleri Ru katalizörünün

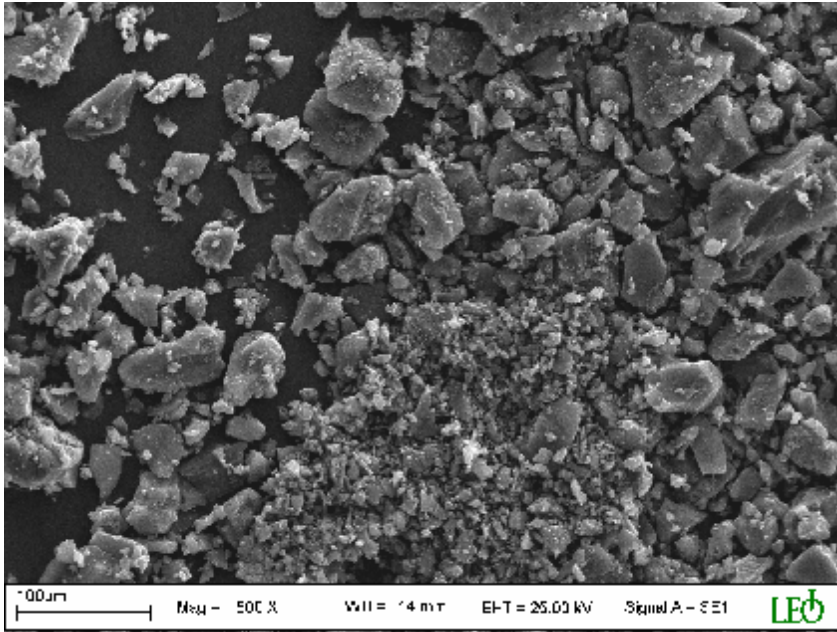
gazlaştırma sonunda yapısında bazı değişikliğin olduğunu göstermektedir. Pt ve Pd katalizörlerinin gazlaştırma süresi boyunca deaktivasyona uğramadığını ve kullanılabilir özellikte olduğu söylenebilir.



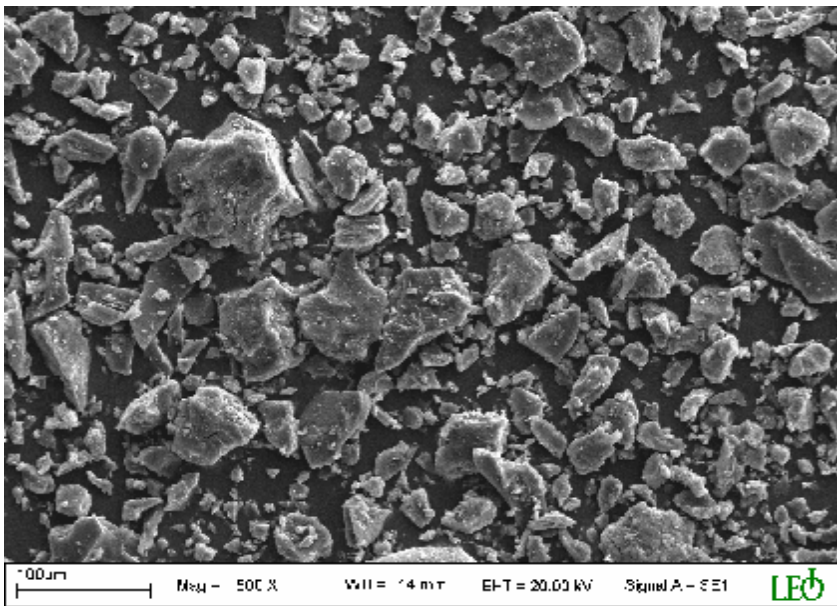
Şekil 4.5. %5 Pd (aktif karbon) katalizörünün deney öncesi SEM görüntüsü



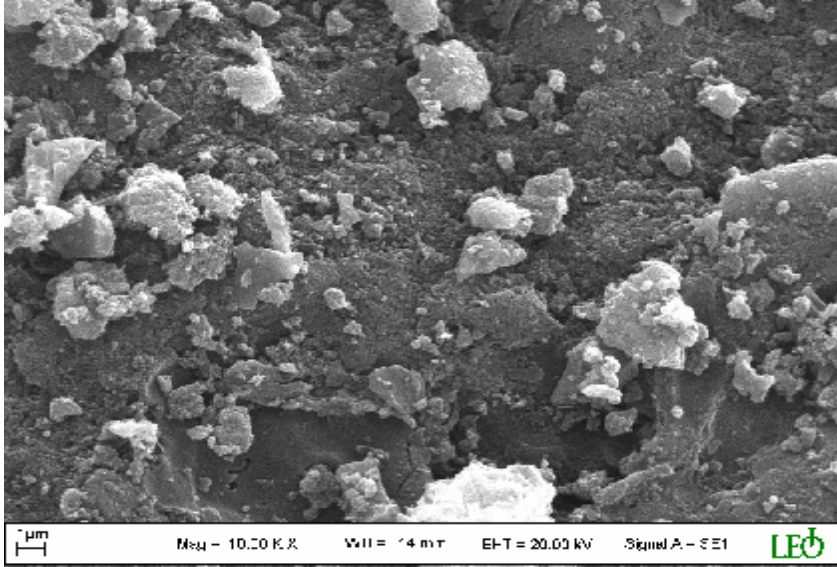
Şekil 4.6. %5 Pd (aktif karbon) katalizörünün deney sonrası SEM görüntüsü



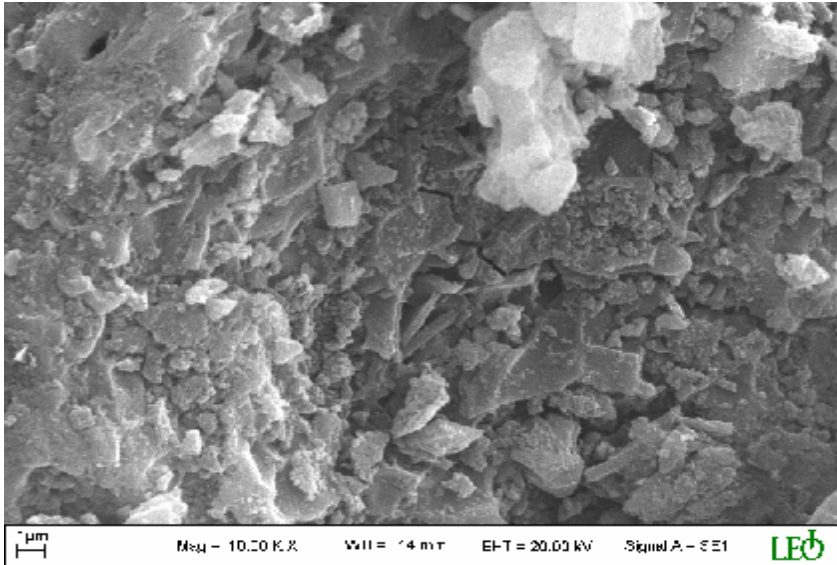
Şekil 4.7. %5 Pt (aktif karbon) katalizörünün deney öncesi SEM görüntüsü



Şekil 4.8. %5 Pt (aktif karbon) katalizörünün deney sonrası SEM görüntüsü



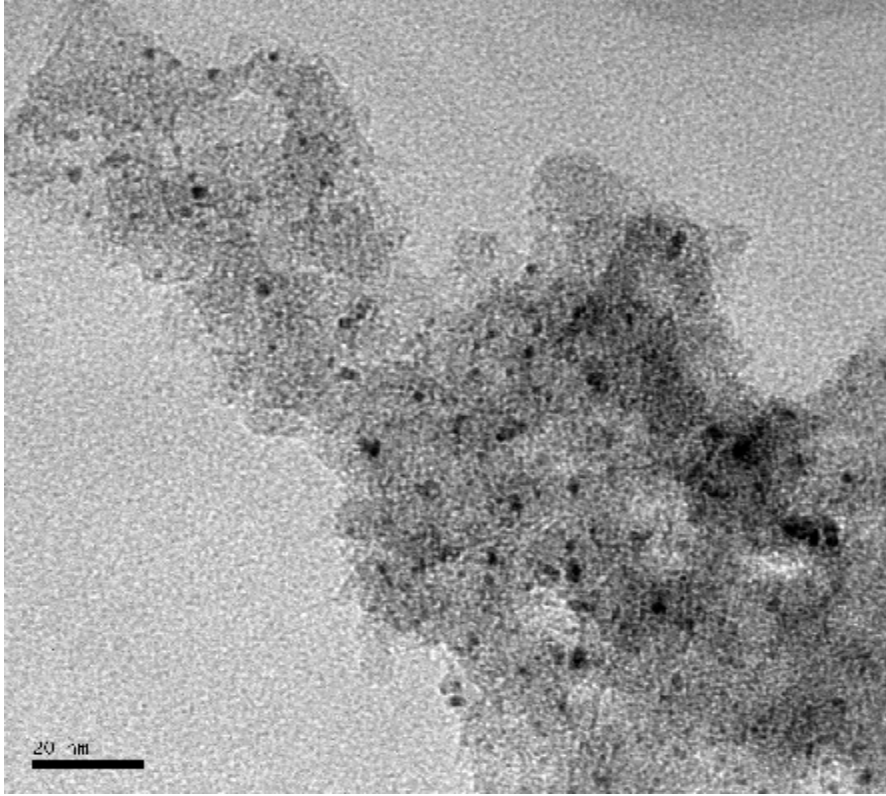
Şekil 4.9. %5 Ru (karbon) katalizörünün deney öncesi SEM görüntüsü



Şekil 4.10. %5 Ru (karbon) katalizörünün deney sonrası SEM görüntüsü

Sulu faz reformlama ile hidrojen üretimi için kullanılacak etkin bir katalizör C-C bağ kopmasını kolaylaştırmalı ve adsorplanan CO'ı su-gaz reaksiyonu ile uzaklaştırarak H<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> üretmelidir (Huber ve Dumesic, 2006). Daha önceki çalışmalarda Pt'in APR için en iyi seçicilik ve aktivite gösteren monometalik bir katalizör olduğu ve bu özelliklerinin karbon, alümina ve TiO<sub>2</sub> gibi desteklerle geliştirilebileceği literatürde yer almaktadır (Huber ve Dumesic, 2006; Shabaker ve

ark., 2003). Çalışmalarımızda kullandığımız %5 Pt (karbon) katalizörünün TEM görüntüsü (Şekil 4.11) Pt partiküllerinin karbon desteği üzerinde çok iyi yayıldığı göstermektedir.



Şekil 4.11. %5 Pt (karbon) katalizörünün TEM görüntüsü.

#### **4.8. GC-MS Analizi**

Hidroliz ve gazlaştırma işlemi sonrası elde edilen çözeltilerde ligninin parçalanması sonucu açığa çıkan ürünler GC-MS ile saptanmıştır. Buğday samanının 200 ve 250°C’de hidrolizi sonucu elde edilen çözeltideki lignin başlıca parçalanma ürünleri dietil eterle ekstrakte edildikten sonra GC/MS’e enjekte edilerek saptandı. Hidrolizatın GC/MS analiz sonuçları Çizelge 4.14’te gösterilmektedir. Çizelge 4.14’teki sonuçlardan da anlaşılacağı gibi hidroliz sıcaklığının 200°C’den 250°C’ye çıkarılmasıyla elde edilen hidrolizatın organik madde (dietil eterle ekstrakte edilebilen kısmında) içeriğinde benzerliklerin yanı sıra bazı değişiklikler söz konusudur. 2,6-dimetoxyphenol, 4-hydroxy-3-metoxy-benzaldehyde (Vanilin) ve 4-hydroxy-3,5-dimetoxy-benzaldehyde (syringaldehyde) hem 200 hem de 250°C’den

elde edilen hidrolizat içerisinde bulunmaktadır. Fenolik bileşenler her iki sıcaklıktan elde edilen hidrolizat çözeltisinde farklı türevleri şeklinde oluşmaktadır. Buğday samanındaki lignin yapısı (Şekil 4.12) göz önünde bulundurulduğunda hidroliz sonucu oluşan çözeltideki organik maddenin daha çok aromatik yapıda olması olağandır.

Çizelge 4.14. Buğday samanının 200 ve 250°C’de hidrolizi sonucu elde edilen çözeltideki lignin başlıca parçalanma ürünleri

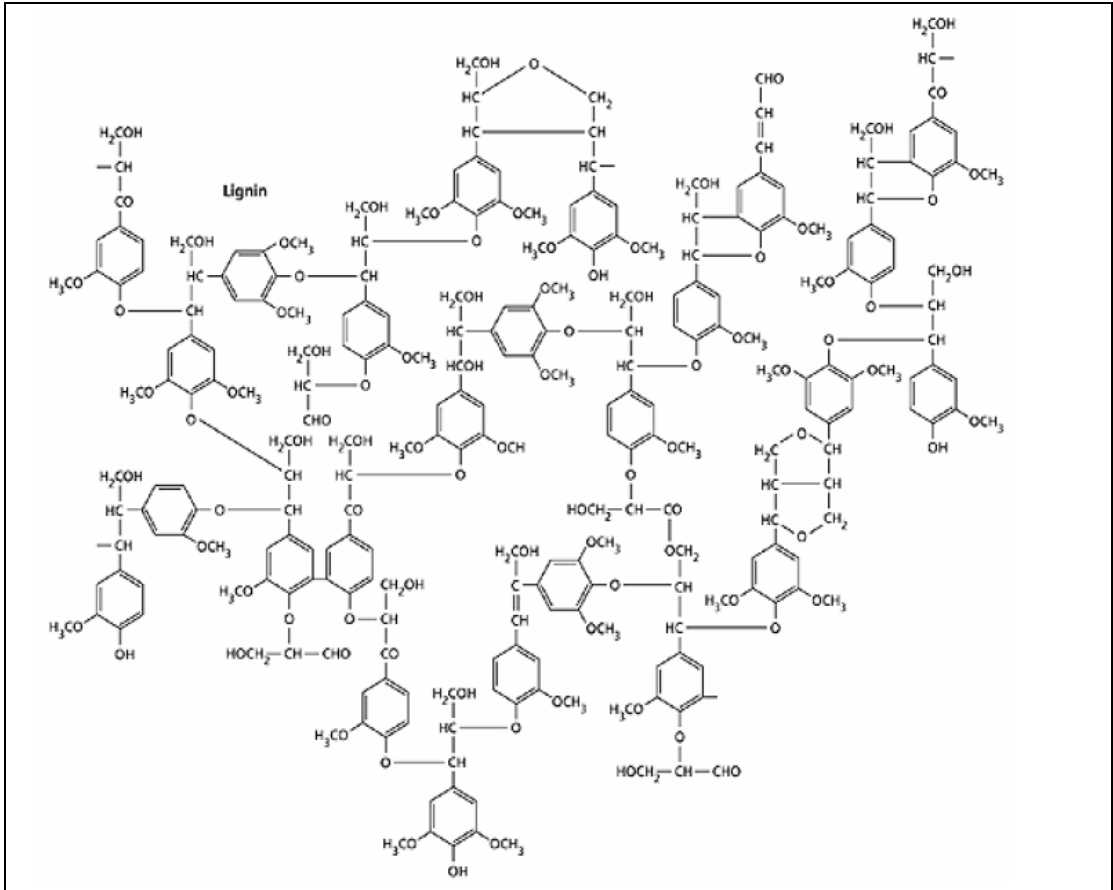
| 250°C’den elde edilen hidrolizatın içeriği            | 200°C’den elde edilen hidrolizatın içeriği            |
|---|---|
| Phenol  | 2,3-dihydrobenzofuran                                 |
| 4-methoxyphenol                                       | 2-methoxy-4-vinylphenol                               |
| 4-ethyl-2-methoxyphenol                               | 2-furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)              |
| 2,6-dimethoxyphenol                                   | 2,6-dimethoxyphenol                                   |
| 4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde (Vanilin)            | 4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde (Vanilin)            |
| 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-benzaldehyde (syringaldehyde) | 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-benzaldehyde (syringaldehyde) |
| 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-acetophenone                  | -   |
| 1,4-dimethoxy-2,3-dimethylbenzene                     | -   |

Farklı katalizörlerle yapılan gazlaştırma sonunda hidrolizat çözeltisi dietileterle ekstrakte edilerek GC/MS analizleri yapıldı. Deney öncesi orijinal hidrolizata ait GC/MS kromatogramı Şekil 4.13’te ve değişik katalizörlerle yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen hidrolizata ait GC/MS kromatogramları ise Şekil 4.14’te gösterilmektedir. Hidrolizat çözeltisine ait kromatogramda her bir pikin MS analizi yapılarak kromatogramda belirtildi. Kromatogramda alıkonma zamanı 31.4 olan sinyal çözücüden kaynaklanmaktadır (tanık deney yapılarak saptandı).

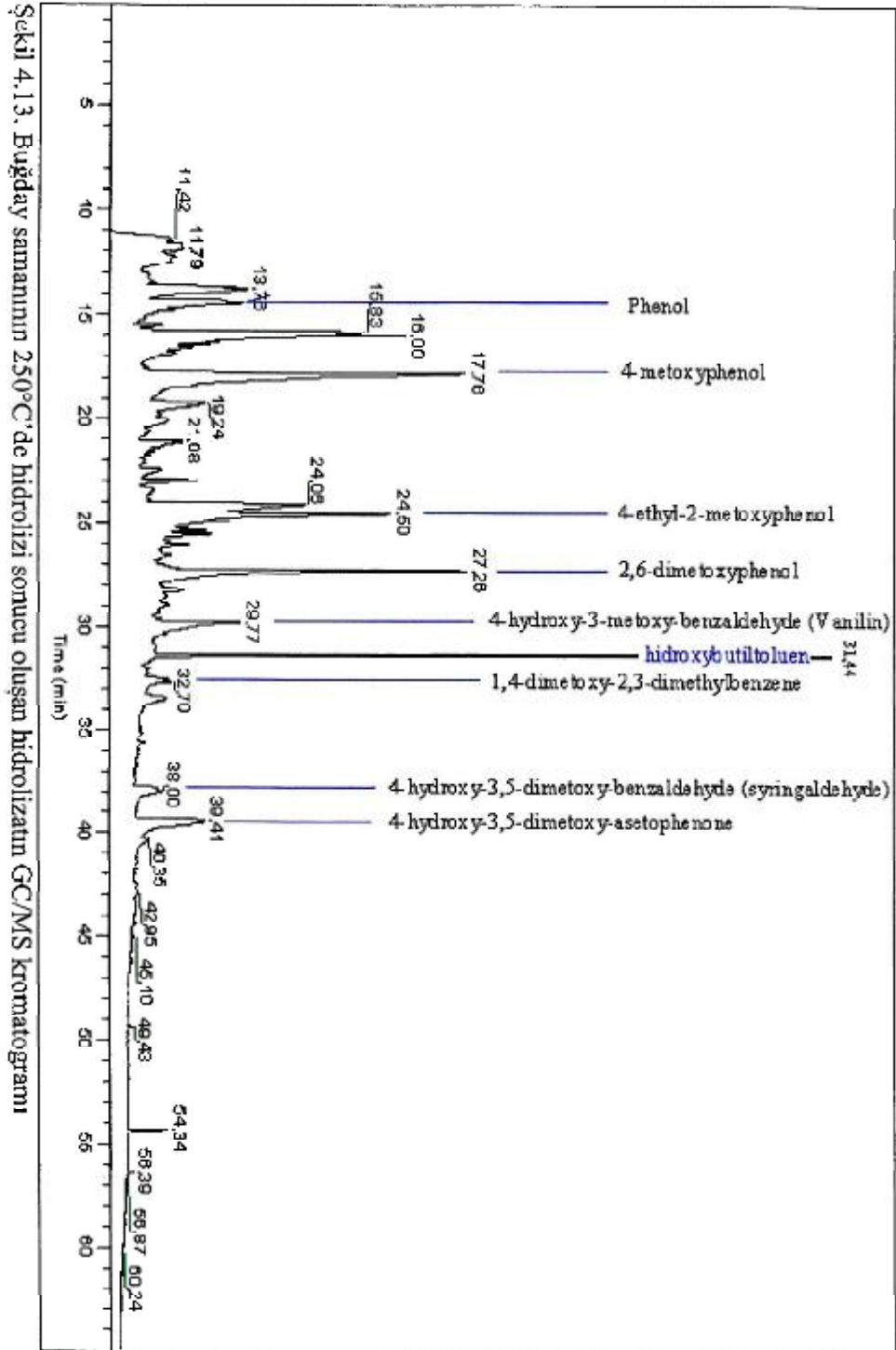
Buğday samanı hidrolizatının 250°C sıcaklıkta Pt, Ru, Pd ve Raney Ni katalizörleri ile gazlaştırması sonunda geriye kalan hidrolizatın GC/MS spektrumu incelendiğinde en etkin katalizörün Raney Ni olduğu anlaşılmaktadır. Raney Ni katalizörü ile yapılan deneyden elde edilen hidrolizatın GC/MS analizi sonucu

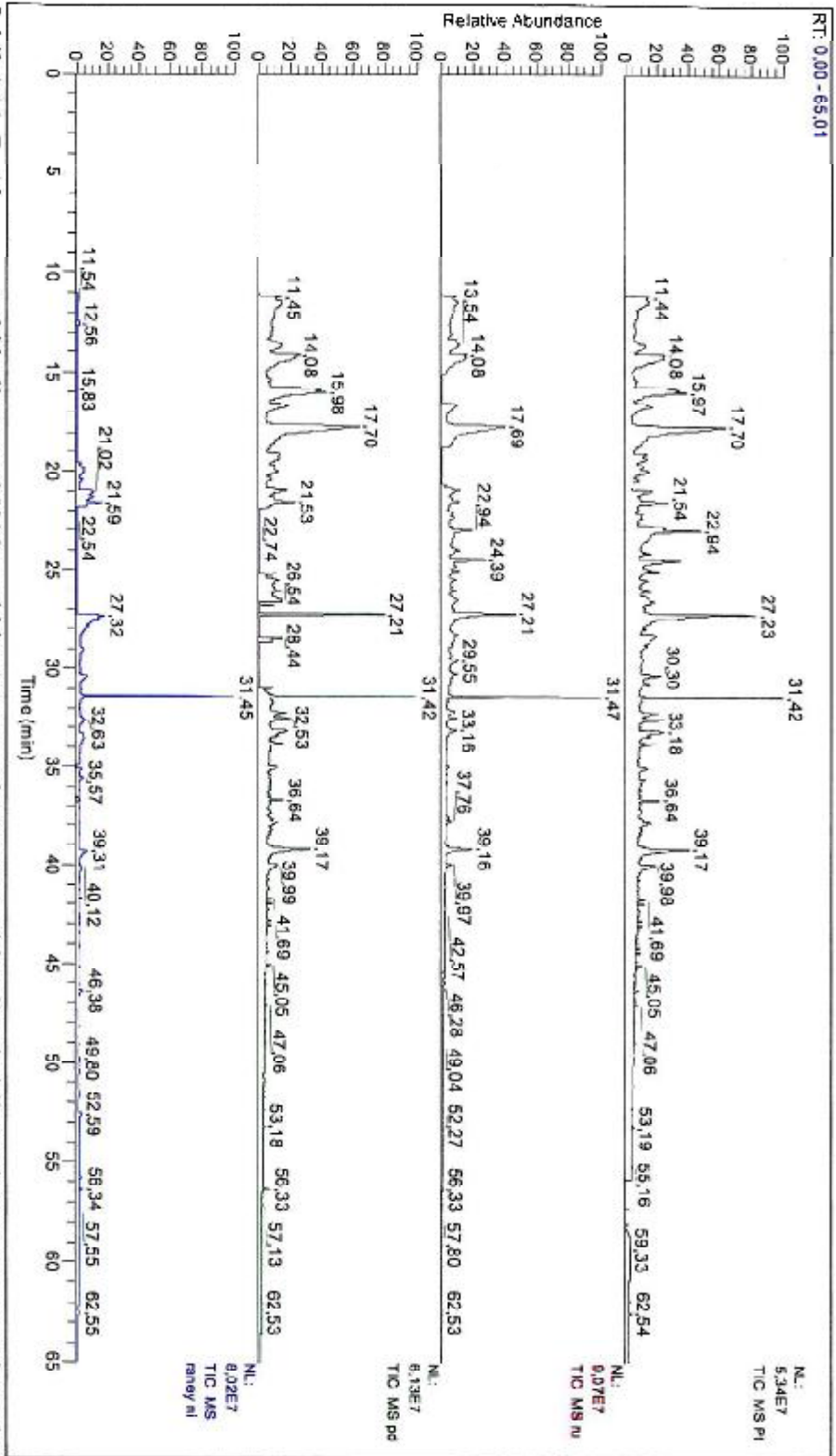
hidrolizat içerisindeki organik maddelerin büyük çoğunluğunun parçalandığı görülmektedir (Şekil 4.14). Orijinal hidrolizatın GC/MS analizinde alikonma zamanı 30 dakikaya kadar olan bileşenlerin daha çok fenolik bileşenler olduğu görülmektedir. Özellikle Raney Ni katalizörünün kullanıldığı gazlaştırma deneylerden elde edilen hidrolizatın GC/MS analizinde fenolik bileşenlerin büyük oranda azaldığı görülmektedir. GC/MS analiz sonuçlarının yanı sıra TOC analiz sonuçları (Şekil 4.3) da Raney Ni katalizörünün organik maddeleri parçalamada daha etkin olduğunu ortaya koymaktadır.

Gazlaştırma deneylerinden önce ve sonra hidrolizat çözeltisinin GC/MS analiz sonunda belirlenen organik bileşiklerin açık yapıları Ek B’de gösterilmektedir.



Şekil 4.12. Buğday samanındaki ligninin yapısı





Şekil 4.14. Buğday samanı hidrolizatının 250°C sıcaklıkta Pt, Ru, Pd ve Raney Ni katalizörleri ile gazlaştırılması sonunda geriye kalan hidrolizatın GC/MS kromatogramı

**5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

- SEM görüntüleri 250°C sıcaklıkta gazlaştırma deneylerinde kullanıldıktan Pt ve Pd katalizörlerinde önemli bir değişikliğin olmadığını göstermektedir. Ru katalizörü ile yapılan gazlaştırma deneylerinde ise gazlaştırma deneyinden sonra katalizörün SEM görüntüsü değişmektedir.
- Pt katalizörünün TEM görüntüsünden Pt partiküllerinin karbon desteği üzerinde çok iyi yayıldığı görülmektedir.
- Buğday samanının hidrolizatının 250°C de farklı katalizörler ile gazlaştırılması sonucunda gazlaştırma etkinliği sırası; Raney Ni 2400 > Raney Ni 2800 > Pt % 5 (AC) > Pt % 5 (C) > Pd % 5 (AC) > Ru % 5 (C) > Pd % 5 (alümina) > Pd % 1 (C) > Ru % 5 (alümina) > Pt % 5 (alümina) şeklindedir.
- Buğday samanının hidrolizatının 250°C de farklı katalizörler ile gazlaştırılması sonucunda hidrojen oluşum etkinliği sırası; Raney Ni 2400 > Pt % 5 (C) > Ru % 5 (C) > Pt % 5 (AC) > Pt % 5 (alümina) > Raney Ni 2800 > Ru % 5 (alümina) > Pd % 5 (AC) > Pd % 5 (alümina) > Pd % 1 (C) şeklindedir.
- En fazla hidrojen gazı Raney Ni 2400 katalizörünün kullanıldığı deneylerden elde edilmiş olup, gaz karışımı içindeki yüzde açısından da en yüksek değere (mol bazında %68,9±0,4) bu katalizör ile ulaşılmıştır. Gazlaştırma sonunda sulu çözeltinin toplam organik madde içeriğinin azalmasında ise en etkili olan katalizörün Raney Ni 2800 olduğu belirlenmiştir.

## KAYNAKLAR

- ADOSINDA, M., MARTINS, M., FERREIRA, I.C., 2001. Biodegradation of bioaccessible textile azo dyes by *Phanerochaete chrysosporium*. *Journal of Biotechnology*, 89, 91-98.
- AKIYA, N. and SAVAGE, P.E., 2002. Role of water for chemical reactions in high-temperature water. *Chemical Reviews.*, 102, 2725-2750.
- AKSOY, S. ve ACAROĞLU, M., 1995, Biomass' ten Enerji Üretiminde Enerji Bitkileri, Tarımsal Mekanizasyon 16. Ulusal Kongresi, 66-76, Bursa.
- ANTAL, M. J., LEESOMBOON, T., MOK, W. S. 1991. *Carbohydrate Research*, 217, 71-85.
- ANTAL, M.J., ALLEN, A.G., SCHULMAN, D., XU, X., DIVILIO, R.J., 2000. Biomass gasification in supercritical water. *Industrial Engineering Chemistry Research* 39, 11, 4044–4053.
- ATCHISON, J.E., 1993. World Wide Capacities For Non-Wood Plant Fiber Pulping-Increasing Faster Than Wood Pulping Capacities. *Nonwood Plant Fiber, Progress Report No.19. TAPPI*, 1, 1991.
- ATCHISON, J.E., 1997. Data On Non-Wood Plant Fibers. In: *Pulp and Paper Manufacture*. Editor M.J. Kocurek and C.F.B. Stevens, CPPA, Montreal, Canada. 157-169.
- BOBLETER, O., CONSIN R., 1979. Degradation of poplar lignin by hydrothermal treatment. *Cellulose Chemistry and Technology*. 13, 583-593.
- BITTER, J.H., SESHAN, K., LERCHER, J.A., 1999. Deactivation and coke accumulation during CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> reforming over Pt catalysts. *Journal of Catalysis*; 183:336–43
- BOSTANCI, Ş., 1987. Kağıt Hamuru Üretim Teknolojisi, KTÜ, Ders Notları, Trabzon.
- CHRESTINI, C., SERMANNI, G.G., ARGYROPOULOS, D.S., 1998. Structural modifications induced during biodegradation of wheat lignin by *Lentinula edodes*. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 6, 957-973.

- CORREDOR, D.Y., 2008. Pretreatment and enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass. PhD dissertation. Department of Biological and Agricultural Engineering, Kansas State University, Manhattan, Kansas.
- CORTRIGHT, R.D., DAVDA, R.R, DUMESIC, J.A., 2002. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, 418, 964-967.
- DALAI, A. K., SASAOKA, E., HIKITA, H., FERDOUS, D. 2003. Catalytic gasification of saw dust derived from various biomass *Energy and Fuels*, 17, 6, 1456-1463.
- DAVDA, R.R., SHABAKER, J.W., HUBER, G.W., CORTRIGHT, R.D., DUMESIC, J.A. 2003. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. *Applied Catalysis B*, 43, 13–26.
- DAVDA, R.R., SHABAKER, J.W., HUBER, G.W., CORTRIGHT, R.D., DUMESIC, J.A., 2005. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56, 171-186.
- EL-GAMMAL, A.A., KAMEL, Z., ADEEB, Z., HELMY, S.M., 1997. Biodegradation of lignocellulosic substances and production of sugars and lignin degradation intermediates by four selected microbial strains. *Polymer Degradation and Stability*, 61, 535-542.
- ELKE L., KLEEBERG, I., ZADRAŽIL, F., 1997. Competition of *Pleurotus* sp. and *Dichomitus squalens* with soil microorganisms during lignocellulose decomposition. *Bioresource Technology*, 60, 95-99.
- ELLIOTT, D.C., SEALOCK JR., L.J., and BACKER, E.G., 1993. Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 2. Development of catalyst for gasification. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 32, 1542–1548.
- ELLIOTT, D.C., SEALOCK JR, L.J., and BACKER, E.G., 1994a. Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 3. Batch reactor process

- development experiments for organics destruction. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 33, 558–565.
- ELLIOTT, D.C., PHELPS, M.R., SEALOCK, J.R., ve L.J., BACKER, E.G. , 1994b. Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 4. Continuous-flow reactor process development experiments for organics destruction. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 33, 566–574.
- ELLIOTT, D.C., NEUENSCHWANDER, G.G., HART, T.R., SCOTT BURNER, R., ZACHER, A.H., ENGELHARD, M.H., YOUNG, J.S., AND MCCREADY, D.E., 2004. Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 7. Process development for catalytic gasification of wet biomass feed stocks. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 43, 1999–2004.
- FAIX, O., 1992. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, In: *Methods in Lignin Chemistry*, T.E. Timell (Ed.), Springer-Verlag, Germany.
- FANG, Z., MINOWA, T., SMITH JR., R.L., OGI, T., and KOZINSKI, J.A., 2004. Liquefaction and gasification of cellulose with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Ni in subcritical water at 350°C. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 43, 2454–2463.
- FENGEL, D. and WEGENER, G., 1984. ‘Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter De Gruyter Verlag, Berlin.
- FOYLE, T., JENNINGS, L., MULCAPY, P., 2007. Compositional analysis of lignocellulosic materials: Evaluation of methods used for sugar analysis of waste paper and straw. *Bioresource. Technology*. 98, 16, 3026-3036.
- GARROTE, G., DOMINGUEZ, H., PARAJO, J. C., HOLZ ROH, W., 1999. Batch aqueous phase reforming of woody biomass. 57,3, 191-202.
- GRENOBLE, D.C., ESTADT, M.M., OLLIS, D.F., 1981. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Journal of Catalysis* 67, 90.
- GUIRAUD, P., STEIMANLAI-LAYDI, M., 1998. Degradation of phenolic and chloroaromatic compounds by *Coprinus* spp. *Chemosphere*, 2775-2789.
- HASHAIKEH, R., 2007. Hydrothermal dissolution of willow in hot compressed water as a model for biomass conversion. *Fuel* , 86 (10–11), 1614.

- HELM, R., 2001. Wood chemistry, products and processes, Virginia Polytechnic and State University, 3434 lecture notes (Unpublished).
- HIROFIMI, H., TAKONORI, I., RYUICHIRO, K., 1999. Intracellular ferrireductase involved in Mn(IV) reducing enzyme system to supply Mn(II) for lignin biodegradation by white-rot fungus *Phanerochaete sordida* YK-624. *Enzyme and Microbial Technology*, 30, 467-473.
- HUBER, G.W. AND DUMESIC, J.A. 2006. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. *Catalysis Today*, 111, 119-132.
- JEFF, G., MANOS M.A., 2002. First-principles study of methanol decomposition on Pt (111). *Journal of American Chemical Society*;124:7193–201.
- KARAGOZ, S., BHASKAR, T., MUTO, A., SAKATA, Y., OSHIKI, T., KISHIMOTO, T., 2005. Batch aqueous phase reforming of woody biomass. *Chemistry Engineering*, , 108, 1-2, 127-137.
- KRUSE ,A., MEIER, D., RIMBRECHT, P., SCHACHT, M., 2000. Hydrogen Production from Glucose Using Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in Supercritical Water. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 39, 4842
- KRUSE, A., GAWLIK, A., 2003. Biomass conversion in water at 330–410°C and 30–50 MPa identification of key compounds for indication different chemical reaction pathways. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 42, 2, 267–79.
- LIU, R., YU, H., HUANG, Y., 2005. Structure and morphology of cellulose in wheat straw. *Cellulose* 12, 25-34.
- MABEE, W.E., ROY, D.N., 1999. The Use of Non-Wood Fibers in the Pulp and Paper Industry. Faculty of Forestry, University of Toronto, Canada.
- MALONEY, M.T., CHAPMAN, T. W., BAKER, A. J., 1985, Dilute acid hydrolysis of paper birch: kinetics studies of xylan and acetyl-group hydrolysis. *Biotechnology and Bioenergy*, 27, 3, 355-361.
- MARIA, T., GIOVANNI, B., CLAUDIA, C., PASQUALE, S., UMBERTO, C., MICHELE, S., 2007. Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for oxidative steam reforming

- of methanol: the role of Cu and the dispersing oxide matrix. *Applied Catalysis B: Environment*; 77, 46–57.
- MARTINEZ, A.T., CAMERERO, S., GUTIERREZ, A., 2001. Studies on wheat lignin degradation by *Pleurotus* species using analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 59, 401-411.
- MATSUMURA, Y., MINOWA, T., 2004. Fundamental design of a continuous biomass gasification process using a supercritical water fluidized bed. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 7, 701–7.
- MATSUMURA, Y., HARADA, M., NAGATA, K., KIKUCHI, Y., 2006. Hydrothermal biomass gasification. *Chemical Engineering Communications*, 193, 5, 649.
- MI, Y., HU, W., DAN, Y., LIU, Y., 2008. Synthesis of carbon micro-spheres by a glucose hydrothermal method. *Material Letters*, . 62, 8–9, 1194-1196.
- MINOWA, T., OGI, T. AND YOKOYAMA, S. 1995. Hydrogen production from wet cellulose by low temperature gasification using a reduced nickel catalyst. *Chemistry Letters*, 24, 937–938.
- MINOWA, T. and OGI, T., 1998. Hydrogen production from cellulose using a reduced nickel catalyst. *Catalysis Today*, 45, 411–416.
- MINOWA, T. and ZHEN, F., 1998. Hydrogen production from cellulose in hot compressed water using reduced nickel catalyst: product distribution at different reaction temperatures. *Journal Chemical Engineering of Japan*, 31, 488–491.
- MINOWA, T., ZHEN, F. AND OGI, T., 1998. Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst. *The Journal Supercritical Fluids*, 13, 253–259.
- MINOWA, T. and INOUE, S., 1999. Hydrogen production from biomass by catalytic gasification in hot compressed water. *Renewable Energy Systems*, 16, 1114–1117.
- MISRA, D.K., 1983. Creal Straw. In: *Pulp and paper manufacture. Volume 3. Secondary Fibres and Agro-Based Pulping* (Ed. F. Hamilton and B. Leopold). TAPPI Press. Atlanta, Ga.

- MODELL, M. 1985. Gasification and liquefaction of forest products in supercritical water. In Overend, R.P., Milne, T.A., Mudge, L.K. (Eds.) *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier Applied Science Publishers, London, 95-119.
- NATH, K., DAS, D., 2003. Hydrogen from biomass. *Current Science*, 85,3, 265-271.
- OKUDA, K., MAN, X., UMETSU, M., TAKAMI, S., and ADSCHIRI, T., 2004a. Efficient conversion of lignin into single chemical species by solvothermal reaction in water-p-cresol solvent. *Journal of Physics Condensed Matter*, 16, 1325–1330.
- OKUDA, K., UMETSU, M., TAKAMI, S., and ADSCHIRI, T., 2004b. Disassembly of lignin chemical recovery rapid depolymerization of lignin without char formation in water-phenol mixtures. *Fuel Processing Technology*, 85, 803–813.
- ONAY, Ö., 2007. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. *Fuel Processing Technology*, 88, 5, 523-531.
- OSADA, M., SATO, T., WATANABE, M., ADSCHIRI, T., and ARAI, K., 2004. Low temperature catalytic gasification of lignin and cellulose with a ruthenium catalyst in supercritical water. *Energy and Fuels*, 18, 327–333.
- PANDEY, K.K., 1999. A study of chemical structure of soft- and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* 71, 1969-1975.
- PARK, K.C. and TOMIYASU, H., 2003. Gasification reaction of organic compounds catalyzed by RuO<sub>2</sub> in supercritical water. *Chemical Communications*, 6, 694–695.
- RIOCHE, C., KULKARNI, S., MEUNIER, F. C., BREEN, J. P., BURCH, R. *Applied Catalysis, B*, 2005, 61, 1-2, 130-139.
- SAISU, M., SATO, T., WATANABE, M., ADSCHIRI, T., and ARAI, K., 2003. Conversion of lignin with supercritical water-phenol mixtures. *Energy and Fuels*, 17, 922–928.

- SATO T, OSADA M, WATANABE M, SHIRAI M, ARAI K. 2003. Gasification of alkylphenols with supported noble metal catalysts in supercritical water. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 42, 19, 4277–4282.
- SCHMIEDER, H., ABELN, J., BOUKIS, N., DINJUS, E., KRUSE, A., KLUTH, M., PETRICH, G., SADRI, E., and SCHACHT, M., 2000. Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes. *The Journal Supercritical Fluids*, 17, 145–153.
- SCHUMACHER, N., BOISEN, A., DAHL, S., GOKHALE, A.A., KANDOI, S., GRABOW, L.C., DUMESIC, J.A., MAVRIKAKIS, M., CHORKENDORFF, I., 2005. Trends in low-temperature water-gas shift reactivity on transition metals. *Journal of Catalysis*, 229-265.
- SENE, C.F.B., MCCANN, M.C., WILSON, R.H. and GRINTER, R., 1994. Fourier-transform Raman and Fourier-transform infrared spectroscopy. An investigation of five higher plant cell walls and their components. *Plant Physiology* 106, 1623-1631.
- SFOUNTOULAKIS, M., DOKIANAKIS, S.N., 2002. Removal of phenolics in olive mill wastewaters using the white-rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *Water Research*, 36, 4735-4744.
- SHABAKER, J.W., DUMESIC, J. A., 2004. Batch aqueous phase reforming of woody biomass. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 43(12), 3105-3112.
- SHABAKER, J. W., SIMONETTI, R. D., DUMESIC, J. A., 2005. Sn-modified Ni catalysts for aqueous-phase reforming: Characterization and deactivation studies. *Journal of Catalysis*, 231, 67-76.
- SINFELT, J.H., 1973. Specificity in Catalytic Hydrogenolysis by Metals. *Advances in Catalysis*, 23, 91-119.
- SINAG, A., KRUSE, A., SCHWARZKOPF, V., 2003. Key compounds of the hydrolysis of glucose in supercritical water in the presence of  $K_2CO_3$ . *Industrial Engineering Chemistry Research*, 42, 15, 3516-3521.

- SINAG, A., KRUSE, A., RATHERT, J., 2004. Catalytic gasification of biomass model compound in near-critical water. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 43 (2),502-508.
- SJOSTROM, E., 1993. 'Wood Chemistry', Academic press, New York.
- SJOSTROM, E., 1999, *Wood Chemistry*, 2.baskı, Academic Press, New York.
- SKOG, K. E. and ROSEN, H. N., 1997. United States Wood Biomass for Energy and Chemicals: Possible Changes in Supply, End uses, and Environmental Impacts. *Forest Products Journal*, 47, 2, 63-69.
- SMOOK, G. A., 1992. *Handbook for Pulp & Paper Technologist*, 2.baskı, Angus Wilde Publications, Vancouver, Canada.
- SOARES, R.R., SMONETTI, D.A., DUMESIC, J.A., 2006. Glycerol as a source for fuels and chemicals by low temperature catalytic processing. *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 3982-3985.
- SOMORJAI, G.A., ZAERA, F., 1982. Heterogeneous catalysis on the molecular scale. *Journal of Physics Chemistry*, 86, 3070-8.
- STRAYER, R.F., FINGER, B.W., ALAZRKI, M.P., COOK, K., GARLAND, J.L., 2002. Recovery of resources for advanced life support space applications: effect of retention time on biodegradation of two crop residues in a fed-batch, continuous stirred tank reactor, *Bioresource Technology*, 119-127.
- SLUITER, A., HAMES, B., RUIZ, R., SCARLATA, C., SLUITER, J., TEMPLETON, D., 2004. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. NREL Laboratory Analytical Procedures.
- SUN, R.C., SUN, X.F., MA, X.H., 2002. Effect of ultrasound on the structural and physicochemical properties of organosolv soluble hemicelluloses from wheat straw. *Ultrasonics Sonochemistry* 9, 95-101.
- SUN, R.C., TOMKINSON, J., 2004. Separation and Characterization of Cellulose from Wheat Straw. *Separation Science and Technology* 39, 391-411.
- SUN, X., LI, Y., 2004. Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 5, 597-601.

- ŞAHİN, H.T., ARSLAN, M.B., CENGİZ, M., 2001. Lignoselülozik maddelerin asit hidrolizi. Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Isparta, 50-53.
- ŞAHİN, H.T., 2001, Kağıt ve kompozit ürünleri için hammadde kaynakları. Orman Mühendisliği, 43, 4-5-6, 21-25.
- TITIRICI, M.M., 2007. Char and Coke Formation as Unwanted Side Reaction of the Hydrothermal Biomass Gasification. Chemical Materials, 19, 17, 4205.
- TITIRICI, M.M., THOMAS, A., ANTONIETTI, M., 2007. Char and Coke Formation as Unwanted Side Reaction of the Hydrothermal Biomass Gasification. New Journal of Chemistry, 31, 6, 787.
- TRAN, A. V., CHAMBERS, R. P., 1986. Batch Aqueous-Phase Reforming of Woody Biomass. Biotechnology and Bioengineering, 28, 811-817.
- TOSHIHIDE, H., NA-OKI, I., TAKARONI M., TOSHIMITSU S., 2005. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst. Energy Fuels, 19, 1761–2.
- WANG, Q., CAO, F., CHEN, Q., CHEN, C., 2005. Preparation of carbon microspheres by hydrothermal treatment of methylcellulose sol. Material Letters, 59, 28, 3738- 3741.
- WATANABE, M., INOMATA, H., AND ARAI, K., 2002. Catalytic hydrogen generation from biomass (glucose and cellulose) with ZrO<sub>2</sub> in supercritical water. Biomass and Bioenergy, 22, 405–410.
- XU, X., MATSUMURA, Y., STENBERG, J., AND ANTAL, M.J., 1996. Carbon-catalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water. Industrial Engineering Chemistry Research, 35, 8, 2522-2530.
- YOSHIDA, T. and MATSUMURA, Y., 2001. Gasification of cellulose, xylan, and lignin mixtures in supercritical water. Industrial Engineering Chemistry Research, 40, 5469–5474.
- YOSHIDA, T., OSHIMA, Y., MATSUMURA, Y., 2004. Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water Biomass Bioenergy, 26, 71-78.

- YOUNG, R. A., 1992. 'Wood and Wood Products' In: Riegels Handbook of Industrial Chemistry Kent, J.A., Reinhold, V.N. Eds, 9. baskı, New York.
- YU, D., AIHARA, M., ANTAL, JR, M.J., 1993. Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water. Energy Fuels, 7, 5, 574-577.
- T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü Yayınları, Tarımsal Yapı ve Üretimi, Ankara, 1995

## **ÖZGEÇMİŞ**

1984 yılında Adana' da doğdum. İlköğretim hayatımı Nuri ve Zekiye Has İlköğretimokulu'nda tamamladım. Liseye Adana Erkek (Yabancı Dil Ağırlıklı) Lisesi'nde devam edip, 2002 yılında mezun oldum. 2003 yılında Çukurova Üniversitesi kimya bölümünü kazandım ve 2007 yılında mezun olup, aynı yıl yüksek lisans eğitimime başladım.

## EK-A

### HESAPLAMALAR

#### Hidroliz Yüzdesi:

$$\% \text{ Hidroliz} = \frac{(\text{x g -deney sonunda kalan buğday samanı})}{\text{x g buğday samanı}} \times 100$$

x : Kullanılan buğday samanı miktarı

#### Raney Ni katalizörlü gazlaştırma deneyine ilişkin organik maddenin parçalanmasından açığa çıkan H<sub>2</sub> nin hesaplanması:

Organik madde içeren çözeltinin gazlaştırılmasında Raney Ni 2400 katalizöründe toplam 500,7 ml gaz oluşmuş.

$$n_{t1} = (1 \text{ atm})(.5007 \text{ L}) / (0.082 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})(300 \text{ K}) = 0,0204 \text{ mol}$$

Benzer şekilde tank deney için hesap yapılırsa:

Toplam gaz hacmi 137,7ml ve % 50,3 H<sub>2</sub>

$$n_{t2} = 0,0056 \text{ mol}$$

Şimdi n<sub>t1</sub> ve n<sub>t2</sub> nin tanımı yapılırsa

$$n_{t1} = n_{\text{H2(org)}} + n_{\text{CH4}} + n_{\text{CO2}} + n_{\text{H2(R-Ni)}} + n_{\text{su buharı}} + n_{\text{Ar}}$$

$$n_{t2} = n_{\text{H2(R-Ni)}} + n_{\text{su buharı}} + n_{\text{Ar}}$$

Dolayısıyla;

$$n_{t1} = n_{\text{H2(org)}} + n_{\text{CH4}} + n_{\text{CO2}} + n_{t2}$$

n<sub>t1</sub> ve n<sub>t2</sub> nin yukarıda hesaplanan değerlerini yerine koyalım:

$$n_{H2(org)} + n_{CH4} + n_{CO2} = 0,0148 \text{ mol}$$

Simdi  $CH_4$  ve  $CO_2$  nin deneyde bulunan mol yüzde değerlerini  $n_{t1}$  ile çarparak mol miktarlarını hesaplayalım:

$$n_{CH4} = (0,035)(0,0204 \text{ mol}) = 0,0007 \text{ mol}$$

$$n_{CO2} = (0,191)(0,0204 \text{ mol}) = 0,0039 \text{ mol}$$

Bu değerleri yukarıdaki eşitlikte yerine koyarsak:

$$n_{H2(org)} = 0,0148 - 0,0007 - 0,0039$$

$$n_{H2(org)} = 0,0102 \text{ mol}$$

$n_{H2(org)}$  un  $n_{t1}$  içindeki yüzdesi ise:

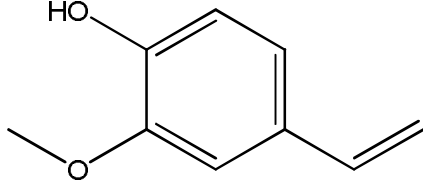
$$(0,0102 \text{ mol})(100) / 0,0204 = 50 \quad \text{Yani \%50}$$

Aynı işlemler Raney Ni 2800 katalizörü için de gerçekleştirilmiştir.

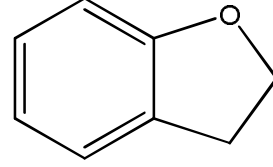
## EK-B

### Parçalanma ürünleri

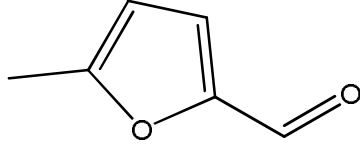
#### 200°C'den elde edilen hidrolizatın içeriği



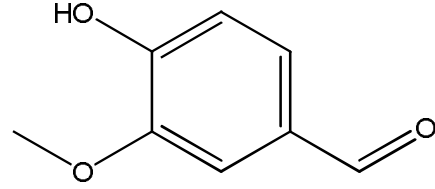
2-methoxy-4-vinylphenol



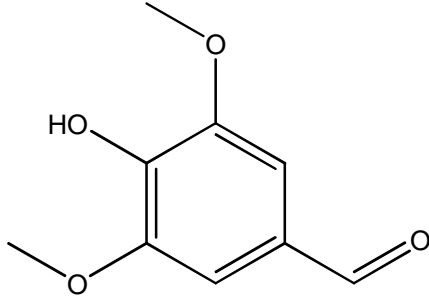
2,3-dihydrobenzofuran



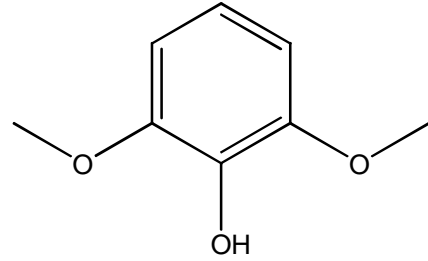
2-furancarboxaldehyde, 5-(hydromethyl)



vanillin

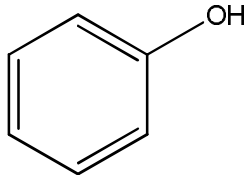


syringaldehyde

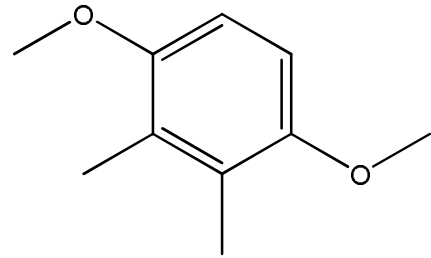


2,6-dimethoxyphenol

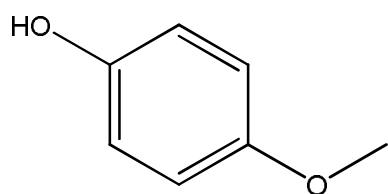
#### 250°C'den elde edilen hidrolizatın içeriği



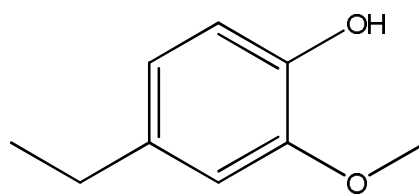
Phenol



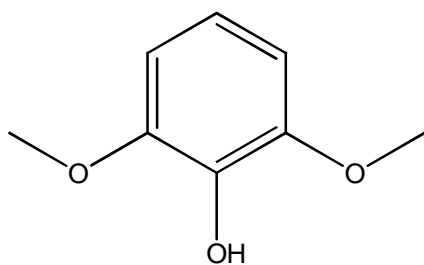
1,4-dimethoxy-2,3-dimethylbenzene



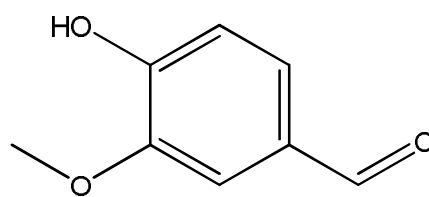
4-methoxyphenol



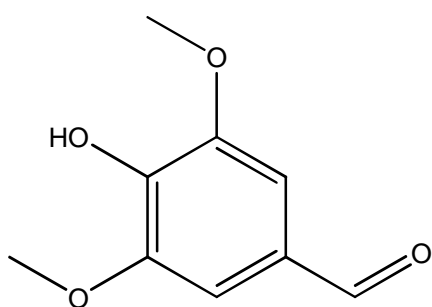
4-ethyl-2-methoxyphenol



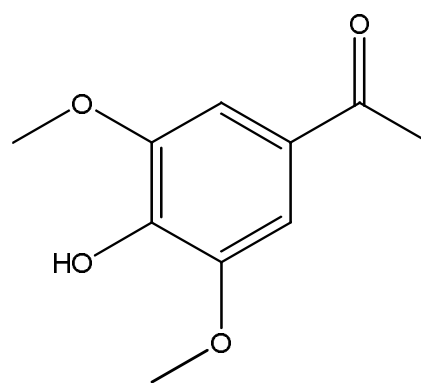
2,6-dimethoxyphenol



4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde



syringaldehyde



4'-hydroxy-3',5'-dimethoxyacetophenone