

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Bahar MERYEMOĞLU

**LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLE HİDROLİZATLARINDAN
ÇEŞİTLİ GAZ VE SIVI YAKIT ELDESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2013

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLE HİDROLİZATLARINDAN ÇEŞİTLİ
GAZ VE SIVI YAKIT ELDESİ**

Bahar MERYEMOĞLU

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 04/04/2013 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Doç. Dr. Sibel IRMAK
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. Oktay ERBATUR
ÜYE

.....
Doç. Dr. Belgin GÖZMEN
ÜYE

.....
Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
ÜYE

.....
Prof. Dr. Ramazan ESEN
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2011D8**

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

ÖZ

DOKTORA TEZİ

LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLE HİDROLİZATLARINDAN ÇEŞİTLİ GAZ VE SIVI YAKIT ELDESİ

Bahar MERYEMOĞLU

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Doç. Dr. Sibel IRMAK
Yıl: 2013, Sayfa: 135
Jüri : Doç. Dr. Sibel IRMAK
: Prof. Dr. Oktay ERBATUR
: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL
: Prof. Dr. Ramazan ESEN
: Doç.Dr. Belgin GÖZMEN

Biyokütle türevli bileşiklerin sulu fazda gazlaştırılması için aktif karbon (AC) destekli platin katalizörleri geliştirilmiştir. Platin, destek materyaline süperkritik karbondioksit ortamında (ScCO_2) veya impregnasyonla sulu ortamda (IMP) yüklenmiştir. Platinin destek materyali üzerine indirgenme metodunun ve destek materyalinin kimyasal ön işleme tabi tutulmasının katalizörün aktivitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. ScCO_2 ortamında hazırlanan katalizörlerin metal boyutunun daha küçük olduğu gözlenmiştir. Ardışık indirgeme metodu ile (NaBH_4 ve termal işlem uygulaması) hazırlanan katalizörler sadece termal işlem uygulananlara göre daha iyi aktivite göstermiştir. AC' nin CH_3COOH , HCl , H_3PO_4 , KOH ve NH_3 ile ön işleme tabi tutulması katalizörün aktivitesini düşürmüştür. Yapılan deneyler daha küçük boyutlu AC destek materyali kullanılarak hazırlanan katalizörlerin büyük olanlara göre daha aktif olduğunu göstermiştir. Gazlaştırmada indirgenmiş (hidrojenasyon) biyokütle çözeltilerinin kullanılması oluşan gaz miktarını ve hidrojen seçiciliğini arttırmıştır. Biyokütle hidrolizatına sulu fazda dehidratasyon, aldol kondensasyonu, hidrojenasyon ve hidrodeoksijenasyondan meydana gelen dört işlemin uygulanması sonucunda büyük çoğunluğu hidrokarbon ve aromatik hidrokarbonlardan oluşan bir ürün kompozisyonu elde edilmiştir. Sorghum hidrolizatından kesintisiz sulu faz reformlama yöntemi ile hidrojen zengin gaz üretimi için sıcaklık, hidrolizat akış hızı ve biyokütle konsantrasyonu etkileri incelendiğinde sıcaklığın hidrojen zengin gaz karışımı eldesi için ana faktör olduğu gözlenmiştir. Sıvılaştırma deneylerinde katalizör kullanımı yağ+gaz verimini arttırmıştır.

Anahtar Kelimeler: Gazlaştırma, sıvılaştırma, hidrojen, sulu faz reformlama, biyokütle

ABSTRACT

PhD THESIS

PRODUCTION OF VARIOUS GAS AND LIQUID FUELS FROM LIGNOCELLULOSIC BIOMASS HYDROLYSATES

Bahar MERYEMOĞLU

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

Supervisor : Assoc. Dr. Sibel IRMAK

Year: 2013, Pages: 135

Jury : Assoc. Dr. Sibel IRMAK

: Prof. Dr. Oktay ERBATUR

: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL

: Prof. Dr. Ramazan ESEN

: Assoc. Dr. Belgin GÖZMEN

Reforming catalysts for use of gasification of biomass-derived compound in aqueous medium were developed by deposition of platinum on active carbon (AC) support in supercritical carbon dioxide (ScCO₂) media and impregnation (IMP) in aqueous media. Effects of reduction methods for platinum metal and chemical treatment for AC support were evaluated for hydrogen production activity. The metal particles deposited on AC in ScCO₂ had smaller sizes than those prepared by IMP in aqueous media. It was observed that reduction of platinum precursor first by NaBH₄ and then heat treatment resulted in more active catalysts compared to one single reduction method applied. Chemical treatment of catalyst support with CH₃COOH, HCl, H₃PO₄, KOH and NH₃ changed the activity of catalyst. However, untreated AC had still better activity on hydrogen production. The catalyst developed using smaller particle size of activated carbon support showed higher activity than bigger sized one. The results indicated that when gasification performed with hydrogenated biomass-derived solution, higher gas yield with better hydrogen selectivity was obtained. Application four steps of aqueous-phase dehydration, aldol condensation, hydrogenation and hydrodeoxygenation was produced mixture of hydrocarbon and aromatic hydrocarbon compounds. Investigation of temperature, biomass feed concentration and feed flow rate parameters on gasification performance of sorghum biomass hydrolysate using mini pilot scale of continuous aqueous-phase gasification system showed that temperature was main factor on hydrogen-rich gas production while other parameters were secondary. The liquefaction experiments showed that use of catalyst had a positive effect on oil+gas yield. The use of tetraline in the process highly affect distribution of the products.

Key Words: Gasification, liquefaction, hydrogen, aqueous phase reforming, biomass

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanmasından yazımına kadar geçen her aşamada desteğinin ve yardımını esirgemeyen değerli hocam ve danışmanım Doç.Dr. Sibel Irmak' a, değerli hocalarım Prof.Dr. Oktay Erbatur' a ve Doç.Dr. Arif Hasanğlu' na çok teşekkür ederim. Ayrıca beni her halim ile kabul edip bana katlanan yardımını esirgemeyen tüm analitik kimya laboratuvarı grubuna (Açelya Ateş, Burçak Kaya, Evren Erikli, Ezgi Canbolat ve Tuğba Baycan) teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde beni destekleyen canım aile bireylerim babam Özcan Meryemoğlu, annem Ayfer Meryemoğlu, kardeşim Birsen Meryemoğlu ve Büyüknisan aile bireyleri ablam İlkay başta olmak üzere, Bülent abime ve küçük yiğenim Kemal Büyüknisan' asansız teşekkürler olsun.

Bursiyeri olarak beni destekleyen ve onurlandıran Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu' na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XIV
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XVIII
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Biyokütle.....	2
1.1.1. Biyokütle Enerjisi.....	2
1.1.2. Biyokütle Enerji Dönüşüm Süreçleri.....	5
1.1.2.1. Isıl Dönüşüm Süreçleri.....	6
1.1.2.1.(1).Yakma.....	6
1.1.2.1.(2). Piroliz.....	7
1.1.2.1.(3). Sıvılaştırma.....	8
1.1.2.1.(4). Gazlaştırma.....	9
1.1.2.2. Biyolojik Dönüşüm Süreçleri.....	11
1.1.3. Lignoselülozik Materyaller.....	11
1.1.4. Sulu Faz Reformlama, Dehidratasyon/Hidrojenasyon Prosesleri.....	16
1.1.5. Şekerlerin İndirgenme Reaksiyonları.....	18
1.2. Yakıtlar.....	19
1.2.1. Hidrokarbonların Sınıflandırılması	20
1.2.1.1. Doymuş Hidrokarbonlar.....	21
1.2.1.2. Doymamış Hidrokarbonlar.....	23
1.3. Karbon Materyalinin Aktivasyonu.....	24
1.4. Deneysel Tasarım Yöntemi (Response Surface Methodology)...	26
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	29
3. MATERYAL VE METOT.....	37

3.1. Materyal.....	37
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	37
3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	38
3.2. Metot.....	39
3.2.1. Hidroliz.....	39
3.2.2. Batch (Kesikli) Tipi Reaktörde Yapılan Deneyler.....	40
3.2.2.1. Sulu Faz Reformlama.....	40
3.2.2.2. Sulu Faz Reformlama ile Dehidratasyon/Hidrojenasyon Deneyleri.....	40
3.2.3. Katalizör Geliştirme Çalışmaları.....	41
3.2.3.1. Aktif Karbonun Kimyasal Ön İşlemi.....	41
3.2.3.2. İmpregnasyon Yöntemi ile Metal Yüklenmesi...	42
3.2.3.3. Süperkritik Karbon Dioksit Ortamında Metal Yüklenmesi.....	43
3.2.4. Kesintisiz Sulu Faz Reformlama Sistemi İçin Yapılan Deneyler.....	43
3.2.4.1. Kesintisiz Sistem ile Hidroliz Çözeltilerinin Gazlaştırılması ve Gaz Analizleri.....	43
3.2.5. Sıvılaştırma.....	44
3.2.6. Gaz Analizleri.....	45
3.2.7. HPLC Analizleri.....	46
3.2.8. FT-IR Analizleri.....	46
3.2.9. Yüzey Analizleri.....	47
3.2.10. ICP Analizleri.....	47
3.2.11. GC/MS Analizleri.....	48
3.2.12. Elementel Analiz.....	48
3.2.13. TOC Analizleri.....	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	49
4.1. Katalizör Geliştirme Çalışmaları ve Hazırlanan Katalizörlerin Gazlaştırma Etkinliklerinin İncelenmesi.....	49
4.1.1. Aktif Karbon Destekli Pt Katalizörler.....	49

4.1.1.1. Metal Yükleme Metodunun Etkisi.....	49
4.1.1.2. İndirgeme Metodunun Etkisi.....	50
4.1.1.3. Kimyasal Ön İşlemin Etkisi.....	52
4.1.1.3.(1). Kimyasal Ön İşlem Uygulanmış Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu.....	52
4.1.1.3.(2). Kimyasal Ön İşlem Görmüş Aktif Karbonların XRD Analizleri ve Elementel Kompozisyonları.....	55
4.1.1.3.(3). Kimyasal Ön İşlem Uygulanmış Aktif Karbonlar Kullanılarak Hazırlanan Katalizörlerin Aktivitelerinin Karşılaştırılması.....	57
4.1.1.4. Aktif Karbon Destek Materyalinin Ön İşleminde Amonyak Kullanılması.....	61
4.1.1.4.(1). Amonyak ile Etkileştirilmiş Aktif Karbon Destek Materyali Kullanılarak Hazırlanan Katalizörlerin Aktiviteleri.....	63
4.1.3. Farklı Partikül Boyutuna Sahip Aktif Karbon Destekli Katalizörler.....	64
4.1.3.1. Farklı Partikül Boyutuna Sahip Aktif Karbon Destekli Pt Katalizörlerinin Karakterizasyonu.....	64
4.1.3.2. Farklı Partikül Boyutuna Sahip Aktif Karbon Destekli Pt Katalizörlerinin Aktivitelerinin Karşılaştırılması.....	65
4.2. Lignoselülozik Biyokütle Hidrolizatlarının Gazlaştırılmasında Geliştirilen Katalizörlerin Etkisi.....	66
4.3. Hidrojenasyon Çalışmaları.....	69
4.3.1. Glukozun Hidrojenasyonu.....	69

4.3.1.1. Sıcaklığın Hidrojenasyona Etkisi.....	70
4.3.1.2. Deney Süresinin Etkisi.....	71
4.3.1.3. Hidrojen Basıncının Etkisi.....	71
4.2.1.4. Katalizör Miktarının Etkisi.....	72
4.2.1.5. Hidrojenasyonda Kullanmak Üzere Katalizör Geliştirilmesi.....	73
4.3.2. Ksilozun Hidrojenasyonu.....	74
4.3.3. Biyokütlenin Hidrojenasyonu.....	75
4.3.3.1. Farklı Katalizörlerin Biyokütlenin Hidrojenasyonunda Kullanımı.....	78
4.4. Sulu Faz Reformlama ile Dehidratasyon/Hidrojenasyon Çalışmaları.....	79
4.4.1. Kenaf Hidrolizatının Sulu Faz Reformlama ile Dehidratasyonu/Hidrojenasyonu.....	80
4.5. Kesintisiz Sulu Faz Reformlama Sistemi İle Yapılan Deneyler.....	82
4.5.1. Hidrojen Verimi İçin Model Denklemi.....	86
4.5.2. Karbondioksit Verimi İçin Model Denklemi.....	88
4.5.3. Gaza Dönüşen Karbon İçin Model Denklemi.....	90
4.5.4. H ₂ /CO ₂ Oranı İçin Model Denklemi.....	91
4.6. Biyokütlenin Sıvılaştırılması.....	93
4.6.1. Sıcaklığın Etkisi.....	93
4.6.2. Katalizörün Etkisi.....	97
4.6.3. Çözücü (tetralin) Miktarının Etkisi.....	100
4.6.4. Biyokütlenin Etkisi.....	102
4.6.5. Elementel Analiz Sonuçları.....	103
4.6.6. GC/MS Analizleri.....	105
4.6.7. FT-IR Analizleri.....	107
4.7. Lignoselülozik Biyokütle Hidrolizatının Sulu Ortamda Sıvılaştırılması.....	110

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	113
KAYNAKLAR.....	119
ÖZGEÇMİŞ.....	135

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1.	Biyokütle enerjisi dönüşüm süreçleri ve ürünleri.....	5
Çizelge 1.2.	Piroliz ve sıvılaştırmanın özelliklerinin karşılaştırılması...	9
Çizelge 1.3.	Parafin hidrokarbonlar için bazı değerler.....	22
Çizelge 4.1.	Aktif karbon üzerine farklı Pt yükleme ve indirgeme metotlarının uygulanması ile hazırlanan katalizörlerinin aktivitelerinin karşılaştırılması.....	51
Çizelge 4.2.	Orijinal ve kimyasal ön işlem görmüş aktif karbonun fiziksel özellikleri.....	53
Çizelge 4.3.	Orijinal ve kimyasal ön işlem görmüş aktif karbonların Pt yükleme öncesi ve sonrası elementel analizleri (%).	57
Çizelge 4.4.	Hidrojen gazı üretimi için farklı kimyasal ajanlarla ön işlem görmüş aktif karbonlara termal indirgeme metodu uygulanarak hazırlanan katalizörlerin aktivitelerinin karşılaştırılması.....	58
Çizelge 4.5.	Hidrojen gazı üretimi için farklı kimyasal ajanlarla muamele edilmiş aktif karbonlara ardışık indirgeme metodları uygulanarak hazırlanan katalizörlerin aktivitelerinin karşılaştırılması.....	60
Çizelge 4.6.	NH ₃ ile muamele edilmiş aktif karbonun karakteristik özelliklerinin karşılaştırılması.....	61
Çizelge 4.7.	NH ₃ ile muamele edilmiş aktif karbon numunelerinin elementel analiz sonuçlarının karşılaştırılması.....	62
Çizelge 4.8.	Amonyak ile işlem görmüş aktif karbon destek materyalleri kullanılarak hazırlanan katalizörlerin aktivitelerinin karşılaştırılması Amonyak ile işlem görmüş aktif karbon destek materyalleri kullanılarak hazırlanan katalizörlerin aktivitelerinin karşılaştırılması...	63
Çizelge 4.9.	Orijinal ve farklı boyutlardaki Superdarco Norit aktif karbon materyallerinin karakteristik özellikleri.....	64

Çizelge 4.10. Farklı boyutlardaki aktif karbon destek materyalleri kullanılarak hazırlanan katalizörlerin aktivitelerinin karşılaştırılması.....	66
Çizelge 4.11. Farklı biyokütle hidrolizatlarının geliştirilen Elorit-IMP-Pt-NaBH ₄ +T katalizörü ile gazlaştırılması sonucu oluşan gazlar.....	67
Çizelge 4.12. Buğday samanının ticari ve geliştirilen katalizör ile 250°C’ de 2 saat süreyle gazlaştırılması sonucu oluşan gazlar Buğday samanının ticari ve geliştirilen katalizör ile 250°C’ de 2 saat süreyle gazlaştırılması sonucu oluşan gazlar.....	69
Çizelge 4.13. Glukozun farklı sıcaklıklarda indirgenmesi sonucu oluşan şeker alkollerini.....	70
Çizelge 4.14. Glukozun farklı sürelerde indirgenmesi sonucu oluşan şeker alkollerini.....	71
Çizelge 4.15. Glukozun farklı hidrojen basınçlarında indirgenmesi sonucu oluşan şeker alkollerini.....	72
Çizelge 4.16. Glukozun farklı katalizör miktarlarında indirgenmesi sonucu oluşan şeker alkollerini.....	72
Çizelge 4.17. Glukozun farklı katalizörler ile hidrojenasyonu sonucu oluşan şeker alkollerini.....	73
Çizelge 4.18. Ksilozun farklı katalizörler ile hidrojenasyonu sonucu oluşan şeker alkollerini.....	74
Çizelge 4.19. Kenaf hidrolizatının farklı sıcaklıklarda hidrojenasyonu sonrası gazlaştırılması ile oluşan gaz kompozisyonları...	75
Çizelge 4.20. Kenaf hidrolizatının farklı katalizörlerle hidrojenasyonu sonucunda oluşan çözeltinin gazlaştırılması.....	79
Çizelge 4.21 Kenaf hidrolizatından sulu fazda dehidratasyon/hidrojenasyon işlemi sonrası elde edilen ürünler.....	81

Çizelge 4.22. Deneysel çalışmada incelenen faktörlerin seviye değerleri.....	83
Çizelge 4.23 Deneysel tasarıma uygun yapılan deneylerin faktör seviye değerleri ve sistemin hidrojen, karbondioksit verimleri ve gaza dönüşen karbon yüzdesi cevapları.....	84
Çizelge 4.24. Sorghum hidrolizatının sulu faz reformlası için varyans analiz modeli.....	85
Çizelge 4.25. Biyokütle materyallerinin % nem ve kül analiz sonuçları.....	102
Çizelge 4.26. Biyokütle materyallerinin elementel analiz sonuçları.....	103
Çizelge 4.27. Kenaf, kenaf hidrolizatı ve hidroliz sonrası kalan katının 300°C’ de sıvılaştırılması sonucu edilen yağın GC/MS analiz sonuçları (alınma süresi 20,5 dakikaya kadar).....	106
Çizelge 4.28. Kenaf, kenaf hidrolizatı ve hidroliz sonrası kalan katının 300°C’ de sıvılaştırılması sonucu edilen yağın GC/MS analiz sonuçları (alınma süresi 23,5. dakikadan sonrası).....	107
Çizelge 4.29. Kenaf hidrolizatının sıvılaştırma deneylerinden sonra elde edilen yağın GC/MS analiz sonuçları.....	111
Çizelge 4.30. Kenaf hidrolizatının GC/MS analiz sonuçları.....	112

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Dünya enerji talebi ve yenilenebilir enerji kaynakları.....	1
Şekil 1.2.	Selülozun sorbitole katalitik dönüşümü.....	3
Şekil 1.3.	Isıl dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler.....	6
Şekil 1.4.	Selüloz zincirinin sistematik yapısı.....	11
Şekil 1.5.	Hemiselülozun yapısı.....	12
Şekil 1.6.	İğne yapraklı ağaç lignin genel yapısı.....	15
Şekil 1.7.	Metal ve asidik bileşimlerden oluşan bir katalizör kullanılarak sorbitolden alkan üretimi.....	18
Şekil 1.8.	Parafinlere örnek.....	21
Şekil 1.9.	Sikloheksan yapısı.....	23
Şekil.1.10.	Propilen ve bütadien yapısı.....	23
Şekil 3.1.	Batch (kesikli) tipi reaktör.....	40
Şekil 3.2.	Aktif karbonun kimyasal ön işlem basamakları.....	42
Şekil 3.3.	Kesintisiz sistem (1- Pompa, 2- Isıtıcı, 3- Soğutucu, 4- Regülatör, 5- Rezervuar, 6- Gaz örnekleme).....	44
Şekil 4.1.	Aktif karbon üzerine yüklenmiş Pt (a) ScCO ₂ yöntemi ile, partikül boyutu: 3.49 ± 0.89 nm ve (b) IMP yöntemi ile partikül boyutu: 11.52 ± 4.26.....	49
Şekil 4.2.	Karbonil grubunun NaBH ₄ ile indirgenmesi.....	50
Şekil 4.3.	Aktif Karbon örneklerinin SEM görüntüleri (a) orijinal, (b) KOH ile ön işlem görmüş aktif karbon.....	53
Şekil 4.4	Kimyasal ön işlem uygulanmış aktif karbon örneklerinin FT-IR spektrumları (a) Pt metali yüklenmeden (b) Pt metali yükledikten sonra.....	54
Şekil 4.5	Aktif karbon yapısında bulunan oksijenli fonksiyonel gruplar...	55
Şekil 4.6.	Katalizörlerin XRD spektrumları.....	56
Şekil 4.7.	Orijinal aktif karbonun ve amonyak gazı ile muamele edilmiş aktif karbonların FTIR spektrumları.....	62

Şekli 4.8. Farklı partikül boyutuna sahip Norit SuperDarco aktif karbonuna IMP yöntemiyle Pt yüklenmiş örneklerin XRD spektrumları.....	65
Şekil 4.9. Lignoselülozik biyokütle hidrolizatlarının gazlaştırma sonrası TOC değerleri ve gazlaşan karbon yüzdeleri.....	68
Şekil 4.10. Bazı şeker alkollerinin yapısı.....	69
Şekil 4.11. Glukoz ve ksilozun yapısı.....	74
Şekil 4.12. Orijinal biyokütle hidrolizatı ve hidrojenasyon ve gazlaştırma sonrası elde edilen çözeltilerin TOC değerleri.....	76
Şekil 4.13. Orijinal kenaf çözeltilisinin gazlaştırılması sonucunda oluşan şeker alkollerini.....	76
Şekil 4.14. Şekerlerin indirgenmesi sonucu oluşan bazı şeker alkollerini.....	77
Şekil 4.15. Kenaf hidrolizatının farklı sıcaklıklarda indirgenmesi sonucu elde edilen çözeltilerin HPLC analizine ilişkin kromatogramlar (a) Hidrojenasyon sonrası elde edilen çözeltilerin analizi (b) İndirgenmiş çözeltilerin gazlaştırılması sonucu elde edilen çözeltilerin analizleri.....	77
Şekil 4.16. Orijinal kenaf hidrolizatı ve 175°C’ de yapılan hidrojenasyon ve hidrojenasyon sonrası yapılan gazlaştırma sonucu elde edilen çözeltilerin karşılaştırılmalı kromatogramları.....	78
Şekil 4.17. Kenaf hidrolizatından sulu fazda dehidratasyon/hidrojenasyon işlemi sonucunda oluşan ürünlere ait GC-MS toplam iyon kromatogramı.....	80
Şekil 4.18. Hidrojen hacmi yüzey yanıt grafiği a) Sabit biyokütle konsantrasyonunda (2500 mg/L, C); sıcaklık (°C) ve akış hızı (ml/dk), b) Sabit akış hızında (0.65 ml/min); sıcaklık (°C) ve biyokütle konsantrasyonu (mg/L, C), c) Sabit sıcaklıkta (235°C); akış hızı (ml/dk) ve biyokütle konsantrasyonu (mg/L, C).....	87

Şekil 4.19. Karbondioksit hacmi yüzey yanıt grafiği a) Sabit biyokütle konsantrasyonunda (2500 mg/L, C); sıcaklık (°C) ve akış hızı (ml/dk), b) Sabit akış hızında (0.65 ml/min); sıcaklık (°C) ve biyokütle konsantrasyonu (mg/L, C), c) Sabit sıcaklıkta (235°C); akış hızı (ml/dk) ve biyokütle konsantrasyonu (mg/L, C).....	89
Şekil 4.20. Gaza dönüşen karbon yüzdesi yüzey yanıt grafiği (Sabit biyokütle konsantrasyonunda (2500 mg/L, C); sıcaklık (°C) ve akış hızı (ml/dk)).....	91
Şekil 4.21. H ₂ /CO ₂ oranı yüzey yanıt grafiği, a) Sabit biyokütle konsantrasyonunda (2500 mg/L, C); sıcaklık (°C) ve akış hızı (ml/dk), b) Sabit akış hızında (0.65 ml/min); sıcaklık (°C) ve biyokütle konsantrasyonu (mg/L, C), c) Sabit sıcaklıkta (235°C); akış hızı (ml/dk) ve biyokütle konsantrasyonu (mg/L, C).....	92
Şekil 4.22. Kenafın, kenaf hidrolizatının ve hidroliz sonrası kalan katının farklı sıcaklıklarda Ru/karbon katalizörü ile sıvılaştırmasıyla elde edilen ürünlerin, a) % dağılımı, b) g cinsinden miktarı....	95
Şekil 4.23 Kenafın, kenaf hidrolizatının ve hidroliz sonrası kalan katının 350°C’ de Ru/karbon ve Pt/Alümina katalizörü ile sıvılaştırmasıyla oluşan ürünlerin % dağılımı.....	98
Şekil 4.24 Kenaf hidrolizatının katalizörsüz ve katalizörlü olarak sıvılaştırılması sonucu elde edilen ürünlerin % dağılımı.....	99
Şekil 4.25. Kenaf hidrolizatının Ru/Karbon ve IMP-Ru-NaBH ₄ +T katalizörleri ile sıvılaştırılması sonucu elde edilen ürünlerin % dağılımı.....	100
Şekil 4.26. Kenaf hidrolizatının farklı oranlarda tetralin kullanılarak sıvılaştırılması sonucu elde edilen ürünlerin % dağılımı.....	101
Şekil 4.27. Tetralinin hidrojen transferi.....	101

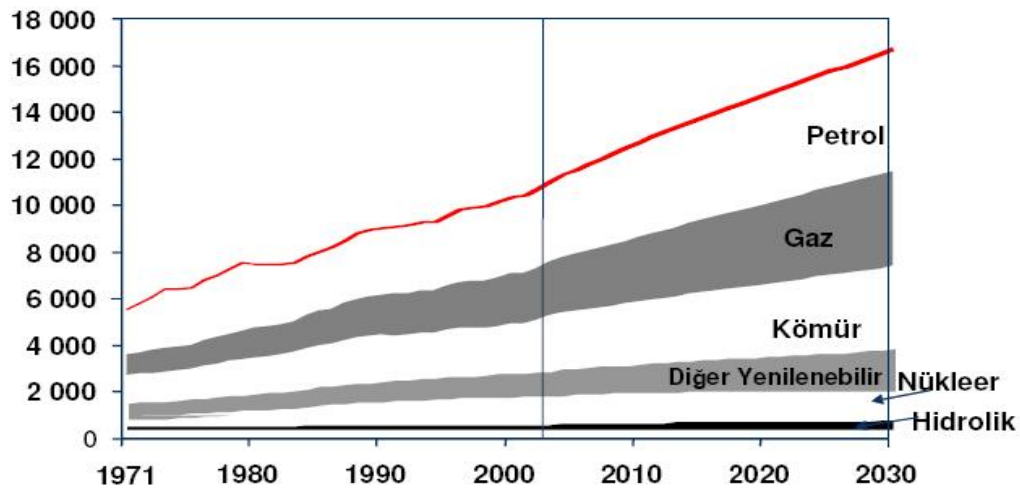
Şekil 4.28. Çeşitli biyokütle hidrolizatlarının sıvılaştırılması sonucu elde edilen ürünlerin % dağılımı.....	103
Şekil 4.29. Kenaf, kenaf hidrolizati ve hidroliz sonrası kalan katının 300°C’ de sıvılaştırılması sonucu edilen yağın toplam iyon kromatogramları (alınma süresi 20,5. dakikaya kadar).....	106
Şekil 4.30 Kenaf, kenaf hidrolizati ve hidroliz sonrası kalan katının 300°C’ de sıvılaştırılması sonucu edilen yağın toplam iyon kromatogramları (alınma süresi 23,5. dakikadan sonrası).....	107
Şekil 4.31. İşlem görmemiş kenafın, hidrolizatın ve kalan katının infrared spektrumları.....	108
Şekil 4.32. Kenaf hidrolizatının 300°C’ de sıvılaştırılmasından elde edilen yağın ve katı atığın (char) FT-IR spektrumları.....	110
Şekil 4.33. Kenaf hidrolizatının sıvılaştırma deneylerinden önce ve sonra elde edilen ürünün diklormetan ekstraktına ait toplam iyon kromatogramları	111

SİMGELER VE KISALTMALAR

Ar	: Argon
APR	: Aqueous Phase Reforming (Sulu faz reformlama)
BET	: Brunauer, Emmett and Teller's model adsorpsiyon (çoklu yüzey alanı)
FT-IR	: Fourier Transformed Infrared
GC	: Gas Chromatography (Gaz Kromatografisi)
GC-MS	: Gas Chromatography- Mass Spectrometry (Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometri)
HHV	: High Heating Value
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi)
IMP	: İmpregnasyon
Ni	: Nikel
PA+A	: Preasfalten+asfalten
Pd	: Paladyum
Pt	: Platin
RSM	: Response Surface Methodology
Ru	: Rutenyum
SD	: Supercarb aktif karbonu
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskop)
SP	: Süperkritik ortam
TCD	: Thermal Conductivity Detector (Termal İletkenlik Dedektör)
TEM	: Transmission Electron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskop)
THF	: Tetrahidrofuran

1. GİRİŞ

Yenilenebilir enerji kaynakları: güneş, rüzgar, biyokütle, su gücü (hidrolik enerji, jeotermal enerji, deniz enerjisi (dalga enerjisi, sıcaklık gradient enerjisi, akıntı enerjisi ve gel-git enerjisi)) şeklinde sınıflandırılmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının dünya enerji talebi içindeki gelecekteki konumları Şekil 1.1’ de verilmektedir. Şekilden görüleceği üzere, Uluslararası Enerji Ajansı tarafından yapılan çalışmaya göre, 2000-2030 yılları arasında fosil enerji kaynaklarının payının % 85, petrol ve doğalgazın payının ise %60 seviyelerinde olacağı öngörülmektedir. Yenilenebilir enerji payı % 15 düzeyinde olacaktır. Yenilenebilir enerjinin payı, kaynakları zengin ve hızla programlarını uygulamaya alan ülkelerde daha yüksek oranlara ulaşabilir.



Şekil 1.1. Dünya enerji talebi ve yenilenebilir enerji kaynakları

2004 yılında ülkemizde genel enerji tüketimi 87,8 MTEP (Milyon Ton Eşdeğer Petrol), yerli birincil enerji kaynakları üretimi 25,2 MTEP şeklinde gerçekleşmiş ve enerji talebinin %72’ si ithalat ile sağlanmıştır. Genel enerji tüketimi payları; %38 petrol, %27 kömür, %23 doğalgaz ve %12 yenilenebilir enerji kaynaklarıdır. Yenilenebilir enerji kaynakları kullanımının %57,2’ sini biyokütle, %30,2’ sini hidrolik ve %12’ sini diğer yenilenebilir (rüzgar, güneş, jeotermal) kaynaklar oluşturmaktadır. Enerji talep artışının, herhangi bir tedbir alınmadığı

takdirde, 2020 yılında ancak %22' sinin yerli üretimle karşılanabileceği beklenmekte ve arz-talep projeksiyonları, artan enerji talebimizin mevcut-bilinen yerli kaynaklarımız ile karşılanamayacağını ortaya koymaktadır (<http://www.enerji.gov.tr>).

Literatürde bugüne kadar çeşitli yakıtların eldesi için biyokütle türevli model bileşiklere uygulanan sulu faz reformlama, dehidratasyon/hidrojenasyon ve sıvılaştırma prosesleri, oldukça kompleks yapıdaki biyokütle hidrolizatlarına uygulanmamıştır. Biyokütlelerin etkin dönüşümü için uygun katalizörlerin saptanması ve proseslerin modifiye edilerek geliştirilmesi bu çalışmanın ana amacını oluşturmaktadır.

1.1. Biyokütle

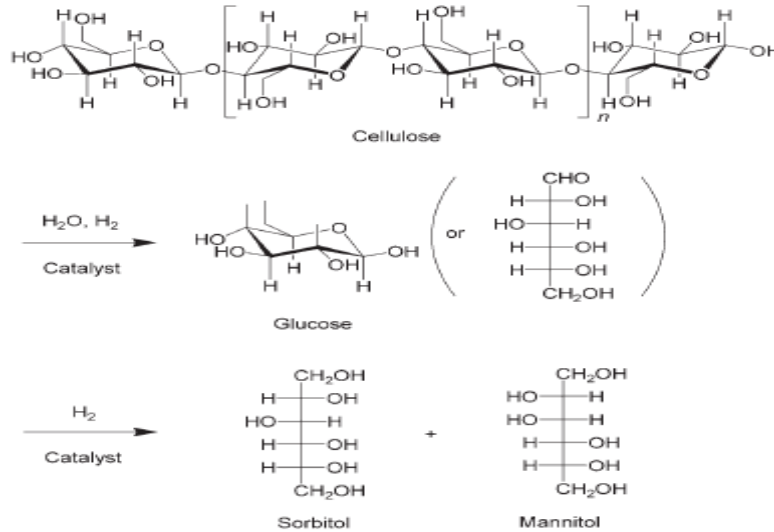
1.1.1. Biyokütle Enerjisi

Biyokütle, yenilenebilir enerji kaynakları içinde en büyük teknik potansiyele sahiptir. Biyokütle materyalleri biyoyakıt teknolojisi kapsamında doğrudan veya dönüşüm ürünleri ile değerlendirilebilmektedir. Biyokütleden değişik yöntemler kullanarak hem enerji, hem de yeni kimyasal maddeler üretmek mümkün olabilmektedir.

Yenilenebilir biyokütleden enerji, yakıt ve kimyasallar üretimi fosil yakıtların tüketilmesinden dolayı ortaya çıkan atmosferik CO₂' in azaltılmasını sağlamak açısından önemlidir (Klas, 1998). Biyokütle, nişasta ve selüloz gibi çeşitli bitki bileşenleri içerir ki bunlar fotosentez ile oluşurlar. Nişasta, D-glukoz birimlerinin α -1,4-glikozidik bağları ile bağlanmasıyla oluşmuş bir polimerdir; suda çözünür ve mısır, pirinç, patates ve diğerlerinin ana bileşenidir. Dikkatler nişastadan yakıtlar ve kimyasallar üretmek üzerinedir (Danner ve Braun, 1999; US Department of Energy) fakat nişasta öncelikli olarak yiyecek kaynağı olarak kullanılmalıdır. Diğer taraftan, selüloz ne suda çözünür ne de sert kristal yapısından dolayı insanlar tarafından sindirilebilir (Fan ve ark, 1987; Zhang ve Lynd, 2004). Şimdiye kadar büyük bir çaba selülozun enzimlerle (Fan ve ark, 1987; Zhang ve Lynd, 2004), mineral asitlerle (Fan

ve ark, 1987; Mok ve ark, 1992), bazılarla (Ishida ve ark, 2005) ve süperkritik suda (Sasaki ve ark, 2000) bozundurulması üzerine harcanmıştır. Bu tepkime süreçlerinin hepsinin dezavantajları, düşük aktivite/ya da seçicilik, ürünlerin ayrırımı ve katalizörler, korozyon ve nötralizasyon işlemi için harcanan maddelerdir. Bu yüzden, yeni “ yeşil/green” katalitik prosesler selülozun katma değeri yüksek kimyasallara dönüştürülmesi için geliştirilmektedir.

Şekil 1.2’ de selülozun glukoz hidrolizi ve glukozun sorbitol ve mannitole indirgenmesi gösterilmektedir. Su, reaksiyon ortamı olarak kullanılmıştır ve çözünmüş ürünlerin ve çözülmemiş katalizör/substrat kolayca filtrasyon uygulanarak ayrılmıştır. Sorbitol, Raney Ni katalizörü kullanılarak glukozun hidrojenasyonu ile üretilmiştir (US Department of Energy, Gallezot ve ark, 1994). Sorbitol sadece tatlandırıcı olarak değil, izosorbit, 1,4-sorbitan, gliserol, laktik asit ve Vitamin C’ nin öncü maddesi olarak da kullanılmaktadır (US Department of Energy, Wulf ve ark, 2000).



Şekil 1.2. Selülozun sorbitole katalitik dönüşümü

Son zamanlarda, Dumesic ve arkadaşları yakıt hücreleri için hidrojeninin ve C_{5-6} hidrokarbonlarının sorbitol ile glukozdan yüksek seçicilikte üretebileceğini rapor etmişlerdir (Huber ve ark., 2003; Davda ve Dumesic, 2004). Mannitol bir tatlandırıcı ve ayrıca yararlı bileşiklerin öncüsüdür. Bu nedenle, selülozdan sorbitol ve mannitol

üretimi endüstriyel olarak önemlidir. Çözünebilen nişastadan sorbitol üretimi Ru kullanılarak rapor edilmiştir (Jacobs ve Hinnekens, 1989), fakat çözilemeyen selülozdan şeker alkollerine katalitik dönüşüme dair bir araştırma rapor edilmemiştir.

Fukuoka ve Dhepe (2006), destekli metal katalizörleri içinde Ru ve Pt katalizörlerinin en yüksek şeker alkollerini verimi verdiğini, fakat Pd, Ir ve Ni katalizörlerinin düşük aktivite gösterdiğini göstermişlerdir. Destek materyali seçiminin de önemli olduğunu, g-Al₂O₃, HUSY(40), SiO₂-Al₂O₃ ve HUSY(20) destek materyalleri kullanıldığında yüksek verim elde edildiğini bildirmişlerdir. Bu sonuçlara göre, katı asitliğinin katalitik indirgeme için etkinlik sağladığını, fakat aktivitenin asitin kuvveti ile ilişkili olmadığını söylemişlerdir (Niwa ve ark, 2006). NaY zeolitinden (LZY-52) hazırlanan Ru/HUSY katalizörünün nişastanın sorbitole dönüşümünde aktif olduğunu (Jacobs ve Hinnekens, 1989), fakat selüloz reaksiyonlarında düşük aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir (% 0,7). Reaksiyon sıcaklığının 443-473 K arasında tutulduğu koşullarda Pt/ g-Al₂O₃ katalizörü eşliğinde yapılan deneylerde maksimum verim 463 K’ de (190°C) görülmüştür. Destek materyalleri ayrıca H₂ basıncı altında da test edilmiştir. % 4’ ten daha az bir verimle glukoz oluşumu görülmüş ve selüloz hidrolizininin metal tarafından gerçekleştirildiği belirtilmiştir. H₂ oluşumunun asıl desteğin asidik bölgelerine bağlı olarak oluştuğu bildirilmiştir (Hattori ve Shishido, 1997). Mekanizmada, hidrojenin metal yüzeye adsorbe olduğu ve hidrojen parçalarının tersinir olarak destek materyalinden taşındığı görülmüştür. Asidik bölgeler selülozun glukozu hidrolizini katalizlemekte, glukozdaki C=O grubu kolayca Pt (ya da Ru) ve H₂ ile sorbitol oluşturmak üzere indirgenmektedir. Hidroliz basamağı hız belirleyici basamaktır çünkü glukozun indirgenmesi Pt ve Ru katalizörü varlığında hemen hemen aynı stokiyometrik sorbitol oranı vermektedir. Daha önceki çalışmalar selülozun kristalliliğinin, polimerizasyon derecesinin, zincir uzunluğunun, ulaşılabilir bağlarının fraksiyonunun selülozun hidrolizinde kontrol faktörleri olduğunu öngörmüşlerdir (Zhang ve Lynd, 2004).

Hidrojen, çevresel yararları ve yakıt hücrelerinin enerji üretimi için yüksek etkisinden dolayı en iyi temiz yakıtlarından biri olarak önem taşımaktadır. Hidrojen, biyokütle gibi bol ve ucuz olan “ karbon nötral” kaynaklardan elde edilebilir.

Biyokütle çok fazla su içerdiğinden sıvı fazda biyokütlenin reformlanması, buhar (steam) reformlanmasından daha cazip gelmektedir. Dumesic ve arkadaşları (Davda ve ark., 2003; Cortright ve ark., 2002) tarafından alkol ve etilen glikolun sulu faz reformlamasının tanıtılmasından sonra Tanksale ve arkadaşlarının çalışmaları (Tanksale ve ark., 2007, 2008), şeker alkollerinden ve şekerin sulu çözeltisinden doğrudan hidrojen üretilebileceğini önermişlerdir. Deney sonuçları (Tanksale ve ark., 2007, 2008) literatürdeki (Cağlayan ve ark., 2005; Rynkowski ve ark., 1995) katalizörün aktivitesinin bimetallik katalizör kullanılmasıyla birlikte fazlasıyla arttırılabileceği görüşüyle desteklenmektedir. Bu metal/alaşım katalizörleri ayrıca hidroliz/şeker monomerleri ya da doğrudan sorbitol üretmek için selülozun hidrojenerasyonu için kullanılabilir (Fukuoka ve Dhepe, 2006).

1.1.2. Biyokütle Enerji Dönüşüm Süreçleri

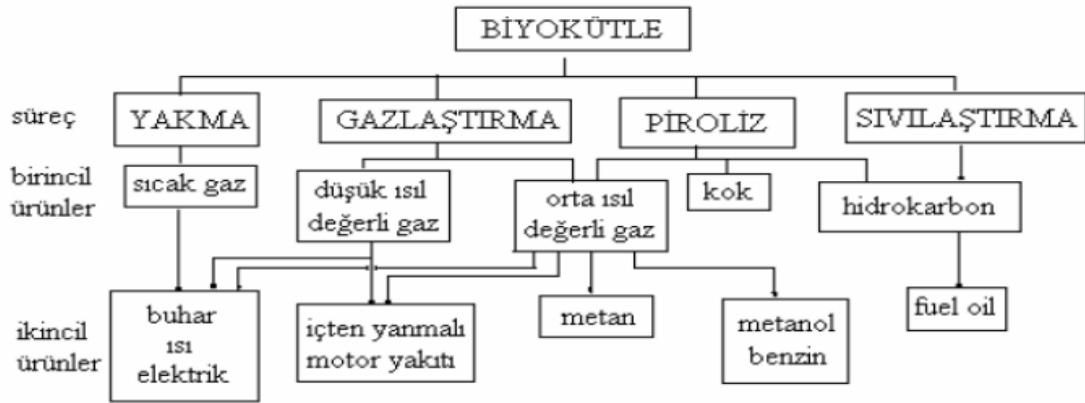
Biyokütleyle ısı veya biyolojik dönüşüm süreçleri uygulayarak ısı, elektrik, katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde etmek mümkündür. Günümüzde uygulanmakta olan enerji dönüşüm süreçleri ve ürünleri Çizelge 1.1' de verilmektedir.

Çizelge 1.1. Biyokütle enerjisi dönüşüm süreçleri ve ürünleri (Jäger-Waldau ve Ossenbrink, 2004)

DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ	ÜRÜNLER
Kömürle birlikte/direkt yakma	Isı (yemek pişirme, ısıtma, proses ısısı, buhar, elektrik)
Gazlaştırma	Elektrik, buhar, ısı hidrokarbon esaslı yakıtlar, metanol, hidrojen
Piroliz/kömürle birlikte piroliz	Biyoyağ , kok, gaz
Sıvılaştırma	Sıvı yakıt
Hidroliz ve alkolik fermantasyon	Etanol
Ekstraksiyon	Biyodizel
Anaerobik sindirim	Biyogaz, metan, karbondioksit

1.1.2.1. Isıl Dönüşüm Süreçleri

Isıl dönüşüm süreçleri suyun yüksek buharlaşma ısısı nedeniyle daha çok kuru biyokütle kaynaklarına uygulanmaktadır. Oksijenli veya oksijensiz ortamda, belli sıcaklık koşulları altında gaz, katı ve sıvı yakıtlar gibi çeşitli ürünler elde edilmektedir. Isıl dönüşüm süreçleri ve ürünleri Şekil 1.3' te gösterilmektedir (McKendry, 2002a).



Şekil 1.3. Isıl dönüşüm süreçleri ve elde edilen ürünler (McKendry, 2002a)

1.1.2.1.(1). Yakma

Yakma, kısaca, biyokütlenin oksijen veya hava varlığında 800-1000°C aralığında ısı olarak bozundurulması işlemidir (McKendry, 2002a). Yakma, biyokütleden ısı, elektrik ve buhar üretiminde ilk akla gelen ve uzun zamandan beri kullanılan bir yöntemdir. Dünya' daki biyoenerji üretiminin %97' si yakma teknolojileri kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Bridgwater, 2003). Tam yakma sonunda oluşan ürünler, sadece CO₂ ve H₂O olup üretilen elektriğin verimi, kullanılan teknolojiye ve tesis kapasitesine bağlı olarak %20-40 arasında değişmektedir. Evsel amaçlı olarak yemek pişirmede ve ısıtmada gerekli olan ısıyı üretmek amacıyla biyokütlenin yakılması oldukça verimsizdir ve yakma sırasında %30-90 arasında ısı kaybı olmaktadır (Demirbaş, 2001).

1.1.2.1.(2). Piroliz

Piroliz, biyokütlenin havasız ortamda ısı olarak sıvı (oksijen içerikli piroliz yağları), katı (kok) ve gaz ürünlere (CH_4 , H_2 , CO , CO_2 vb.) dönüştürülmesi işlemidir (Bridgwater, 2003). Piroliz, biyokütleden alternatif yakıt elde edilmesinde ısı bozundurma süreçleri içinde en çok tercih edilen yöntemdir. Piroliz, ham maddenin oksijensiz ya da havasız bir ortamda, yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak sıvı, katı ve gaz ürünlerin elde edildiği “tamamlanmamış ısı parçalanma” olarak tanımlanabilir. Piroliz sırasında hidrojen bakımından zengin uçucu maddeler uzaklaştırılırken geride de karbonca zengin katı atık kısmı ile yüksek oksijen içerikli sıvı kısım kalmaktadır (Demirbas, 2004a). Biyokütlenin türü ve bileşimi, reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklık, basınç, alıkonulma süresi ve katalizör kullanımı vb. parametrelerin ürünlerin seçiciliği ve verimi üzerindeki etkileri hakkında edinilen bilgiler, piroliz tekniklerinde olumlu gelişmelere sebep olmuştur (Klass, 1998). Ayrıca, kolay taşınabilir ve depolanabilir sıvı ürünlerin yanı sıra ikincil ürün olarak adlandırılan önemli kimyasalların üretiminde de kullanılabilmesi pirolizin önemini daha da arttırmaktadır (Bridgwater ve Grassi, 1991). Temelde yavaş ve hızlı olmak üzere ikiye ayrılan piroliz teknikleri şunlardır (Bridgwater ve Grassi, 1991);

- yavaş ısıtma hızında gerçekleşen piroliz
- hızlı ısıtma hızında gerçekleşen piroliz (flaş, ultra hızlı)
- vakum pirolizi
- metanopiroliz
- hidropiroliz

Biyokütlenin pirolizi sırasında suyun uzaklaştırılması, kraking, izomerleştirme, hidrojenin uzaklaştırılması, aromatikleştirme, koklaşma ve yoğunlaşma reaksiyonları meydana gelmektedir. Piroliz sonunda su, karbon oksitler, gazlar, kok, organik bileşikler, katran ve polimerler oluşmaktadır (Klass, 1998). Biyokütle, yarı selüloz, selüloz ve lignin olmak üzere üç temel organik bileşenden oluşmaktadır. Ayrıca, biyokütlenin yapısında ekstraktif maddeler (fenolik bileşenler, terpenler,

alifatik asitler, alkoller, şekerler, aminler, eterler vb.), su ve inorganik bileşikler de bulunmaktadır. Buna göre biyokütlenin ısı bozundurulması su aşamalarından oluşmaktadır;

- 120-150°C arası: biyokütlenin yapısındaki suyun uzaklaşması
- 200-270°C arası: yarı selülozun tümünün bozunması dolayısıyla, uçucu ürün (CO, CO₂ ve yoğunlaşabilir gazlar) veriminin artması
- 240-350°C arası: selülozun bozunması (maksimum bozunma sıcaklığı 320°C)
- 280-500°C arası: ligninin önce sadece fonksiyonel gruplarında bazı değişiklikler meydana gelmesi ve 320°C üstündeki sıcaklıklarda bozunma ürünlerinin oluşumu gözlenmektedir (Blanco Lopez ve ark., 2002).

Biyokütlenin pirolizi, reaktanların bozunma sıcaklığına bağlı olarak endotermik veya ekzotermik olarak gerçekleşmektedir. Örneğin, suyun uzaklaştırılması, yarı selüloz ve selülozun bozunması sırasında dışarıdan ısı alınmakta, yani endotermik reaksiyon gerçekleşmektedir. 400-450°C' nin üzerinde ise ekzotermik davranış görülmekte ve dışarıdan ısı verilmesine gerek olmamaktadır. Biyokütlenin pirolizi sırasında sıcaklık, 400-450°C aralığına kadar yavaşça artmaktadır. 400-450°C sıcaklıklarına kadar endotermik, daha yüksek sıcaklıklarda ise reaksiyon ekzotermiktir (Klass, 1998).

1.1.2.1.(3). Sıvılaştırma

Sıvılaştırma prosesleri de, piroliz işlemleri gibi, biyokütle maddelerin sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüştürüldükleri proseslerdir. Sıvılaştırma, biyokütlenin düşük sıcaklıklarda/yüksek basınçta veya orta sıcaklıklarda/yüksek basınçta H₂ ilavesiyle, uygun katalizör ortamında, kolaylıkla satılabilir sıvı ürünlere dönüştürülmesidir. Sıvılaştırmada kullanılan reaktörler ve besleme sistemleri pirolize göre daha kompleks ve pahalı olduğundan bu dönüşüm sürecine ilgi daha azdır (McKendry, 2002b).

Sıvılaştırma işlemlerinde sıklıkla kullanılan katalizörler alkali hidroksitler ve karbonatlardır. Katalizörlerin sıvılaştırma işlemi sırasında tam olarak nasıl bir rol üstlendiklerine dair çok az tanımlama bulunmaktadır. Sıvılaştırma işlemleri genellikle yüksek basınçlı hidrojen atmosferinde gerçekleştirilmektedir (Demirbaş, 2001).

Sıvı üretiminde kullanılan bir diğer süreç ise hidro termal yükseltgenme (HTU) sürecidir. HTU, biyokütlenin sulu ortamda ve yüksek basınçta kısmi olarak yüksek miktarda oksijen içerikli hidrokarbonlara dönüştürülmesidir. Bu süreç henüz pilot tesis aşamasındadır (Demirbaş, 2001). Genellikle sıvılaştırma ve piroliz birbiriyle karıştırılmaktadır. Çizelge 1.2’ de sıvılaştırma ile pirolizin karşılaştırması yapılmıştır.

Çizelge 1.2. Piroliz ve sıvılaştırmanın özelliklerinin karşılaştırılması (Demirbaş, 2001)

Süreç	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Kurutma
Sıvılaştırma	525-600	5-20	Gerekli
Piroliz	650-800	0,1-0,5	Gereksiz

1.1.2.1.(4). Gazlaştırma

Biyokütleden enerji üretiminde kullanılan bir diğer teknoloji de gazlaştırmadır. Gazlaştırma, biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda (800-900°C), hava, oksijen ya da buhar varlığında gaz ürünlere dönüştürülmesidir. Elde edilen gaz ürünler CO, H₂, CH₄, CO₂ ve N₂ gazlarının bir karışımı olup “ürün gaz” olarak adlandırılmaktadır. Gazlaştırma sonunda ısı değerleri farklı olan üç çeşit gaz ürün oluşmaktadır:

- Düşük ısı değerli gaz : 4-6 MJ/Nm³
- Ortasıl değerli gaz : 12-18 MJ/ Nm³
- Yüksek ısı değerli gaz : 40 MJ/ Nm³

Gazlaştırma sonunda elde edilen bu gaz ürünler ısı, buhar ve elektrik üretiminde yakıt olarak kullanılmaktadır. Gazlaştırma teknolojilerinden elde edilen enerjinin dönüşüm verimi %75-80 arasındadır. Gazlaştırmada kullanılacak biyokütlenin enerjiye dönüşüm oranının yüksek olması için nem içeriğinin %10-15 arasında ve partikül büyüklüğünün de ortalama 20-80 mm arasında olmasına dikkat edilmelidir. Ayrıca, biyokütlenin kül içeriği yüksekse gazlaştırıcıda birikme, korozyon vb. bir takım problemlere yol açacağından, öncelikle külün biyokütleden uzaklaştırılması gereklidir. Bu amaçla, biyokütle gazlaştırmadan önce genellikle yıkanmaktadır. Gaz ürün verimini etkileyen bir diğer parametre de katranın oluşmasıdır. Son yıllarda, H₂ ve CO verimini arttırmak ve katranı azaltmak amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla uygulanan en yaygın yöntem katalizör kullanımıdır. Özellikle nikel ve dolomit katalizörleri kullanılarak katranın azaltılması ve gaz ürün veriminin de artması sağlanmaktadır (McKendry, 2002b).

Gazlaştırmının avantajı gaz yakıtı yakmadan önce içerdiği zararlı maddeleri uzaklaştırmasıdır. Buna ilaveten içten yanmalı motorlarda gazlaştırma yakıtı kullanıldığında, petrol türevi yakıtlara nazaran daha düşük emisyon değerlerine sahiptir. Gazlaştırmadan elde edilen gaz yakıtta kükürt dioksit ve NO_x salınımı olmaz. Çevreyi ne kadar güvene alıyorsa da sağlığa zararları açısından dezavantajları da vardır. Bu dezavantajlar; koku, gürültü, yanma/patlama riski, CO zehirlenmesi, gazın temizlenme prosesinden kaynaklanan atık gaz ve pis su çıkışıdır (<http://www.eie.gov.tr/gazlastirma/>).

Gazlaştırmada kullanılan gazlaştırıcının tipinin seçimi de önemlidir. Biyokütlenin ve oluşan gaz ürünün özelliklerine, gazlaştırma koşullarına ve reaktörün maliyetine bağlı olarak gazlaştırıcı tipi de değişmektedir. En yaygın olarak kullanılan gazlaştırıcı tipleri sabit yatak ve akışkan yataklı gazlaştırıcılardır (McKendry, 2002b).

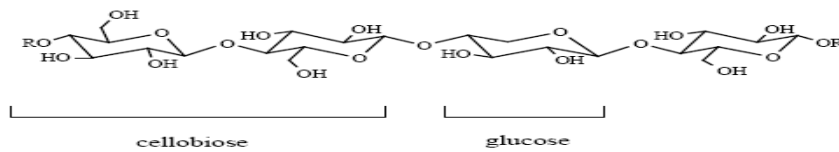
1.1.2.2. Biyolojik Dönüşüm Süreçleri

Biyolojik dönüşüm süreçleri, daha çok nem içeriği %50' den fazla olan biyokütle kaynaklara, son ürünün özelliklerine bağlı olarak farklı üretim teknikleri kullanılarak uygulanır. En önemli biyolojik süreçler alkolik fermantasyon ve anaerobik sindirimdir. Sıcaklık (35-55°C), besi ortamı, inhibitörler, pH (6,8-7,2), reaktörde kalma süresi, yükleme hızı ve biyokütlenin özellikleri biyolojik süreçlerde, önemli rol oynar (Dandik, 1996).

1.1.3. Lignoselülozik Materyaller

Lignoselülozik biyokütle çeşitli tarımsal atıklar (samanlar, kabuklar, saplar, gövdeler) kışın yapraklarını döken bitkiler ve kozalaklı ağaçlar, kağıt endüstrisinin atıkları ve otsu enerji ürünlerini kapsar. Bu materyallerde en büyük bileşen selülozdur (%35- 50). Bunu hemiselüloz (%20- 35) ve lignin (%10-25) takip eder. Proteinler, yağlar ve kül lignoselülozik biyokütlenin fraksiyonundan kalan oluşumlardır. Bu materyallerin yapısı çok komplekstir ve doğal biyokütle genellikle bir enzimatik hidrolize dirençlidir. Lignoselülozların yapısının varsayılan modelinde selüloz lifleri bir lignin– polisakkarit içinde gömülüdür. Ksilanlar kovalent ve nonkovalent ilişkilerin ikisi tarafından hücre duvarları yapısal bütünlüğü için önemli rol oynarlar (Saha, 2003).

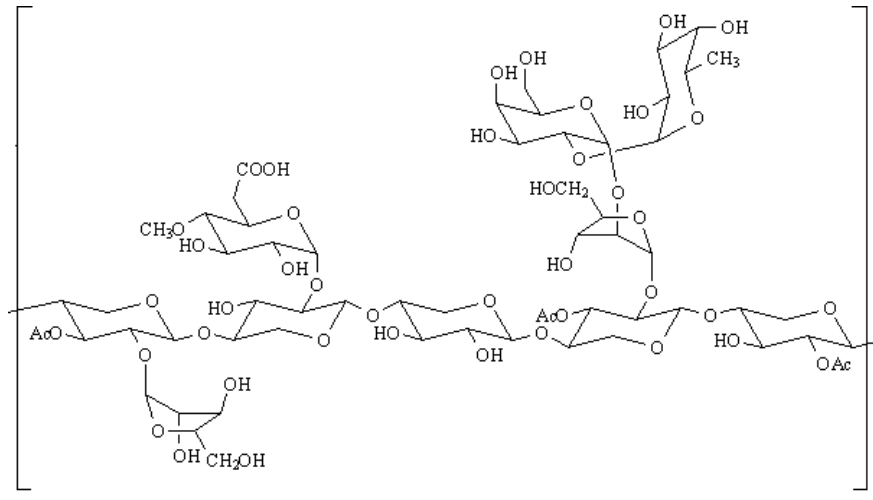
Selüloz, makromoleküler iskelet yapısıyla bütün bitkisel hücrelerden elde edilebilen önemli bir doğal üründür. Bitki dünyasındaki toplam selüloz miktarı 26,5.1011 t' dur (Krässig, 1993). Şekil 1.4.' te görüldüğü gibi doğrusal yapı gösteren selüloz molekül zinciri birbiriyle (1,4)-glikozidik bağlanmış β -D-Glikoz birimlerinden oluşmaktadır.



Şekil 1.4. Selüloz zincirinin sistematik yapısı

Dallanmamış (doğrusal) selüloz zincirinin uzunluğu polimerizasyon derecesiyle (DP) ifade edilir. Goring ve Timell (1962)' e göre odun selüloz zincirinin DP si 7.100- 10.300 iken Bast-selülozunun DP' si 7.100-10.800 olarak ifade edilmiş, yine pamuk selülozunun DP' sinin 15.300' e kadar ulaşabileceğine değinilmiştir. Doğrusal selüloz moleküllerinden oluşan lifler molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarıyla sabitlik kazanmaktadır (Fengel ve Wegener, 1989).

Çoğu bitkisel materyalin 1/3 ile 1/4' ü hemiselülozlardan oluşur. Bu miktar bitki türüne göre değişebilir. Hemiselülozlar polimerizasyon derecesi 20-200 arasında olan, molekül ağırlığı düşük, dallanmış polimerlerdir (Şekil 1.5). Genel formülleri $(C_5H_8O_4)_n$ ve $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan pentozan ve heksozan ismi verilen beş ve altı karbonlu; ramnoz, arabinoz, ksiloz, mannoz, glukoz, galaktoz ve üronik asit vb. birimlerinden oluşmaktadır (Fang ve ark., 1999a).



Şekil 1.5. Hemiselüloz yapısı

Hemiselülozların dominant şeker bileşeni geniş yapraklı ağaçlarda ksiloz, iğne yapraklı ağaçlarda mannoz olup kolaylıkla hidrolizlenebilirler. Mannoz ve diğer 6 karbonlu heksoz şekerleri etanole fermente edilebilirler. Ksiloz ve diğer 5 karbonlu pentoz şekerleri ise asitler yardımıyla yüksek oranlarda furfurala kolaylıkla dönüşebilirler (Popa, 1996).

Hemiselülozlar farklı şeker gruplarından oluşmaları, düşük polimerizasyon dereceleri, dallanmışlıkları, kristal olmayışları, hidroksil gruplarının çokluğu gibi

özellikleri ile selülozlardan farklıdır. Asetal bağlanmalar ve iskelet son grupları selülozdaakilere benzer. Ek olarak hemiselülozlar, asetil gruplarındaki ester bağlarını içerir. Üronik asit grupları bir asetal bağlanması ve bir karboksil grubunun ikisine katkıda bulunur (Popa ve Spiridon, 1998).

Geniş yapraklı ağaç hemiselülozları bol miktarda ksilanları içerirken iğne yapraklı ağaç hemiselülozları bol miktarda glukomannanları içerir (Saha, 2003).

Ksilanlar kara bitkilerinin hücre duvarında bulunan hemiselülozların en boludur (Fang ve ark., 1999a). Ksilan ana molekül zinciri glikozidik olarak bağlanmış 1-4 bağlı β -D-ksilopiranoz birimlerinden oluşmaktadır (Fengel ve Wegener, 1989). Ksilan ana molekül zincirine bağlanmış yan gruplar daima aynı pozisyonda bulunmaktadır.

Ksilozdan başka ksilanlar; arabinoz, glukuronik asit ya da onun 4-O-metil eteri ve asetik, ferulik ve p-kumarik asitleri içerir. Sıklık ve dalların bileşimi ksilanın kaynağına bağlıdır. İskelet O-asetil, α -L-arabinofuranozil, α -1,2-bağlı glukuronik ya da 4-O-metilglukuronik asit substituentlerinden oluşmaktadır (Saha, 2003). Bununla birlikte Eda ve ark., (1976), substituentleri olmayan doğrusal (lineer) ksilanları guar tohumu kabuğu, hafsa otu ve tütün saplarından izole etmişlerdir. Ksilanlar böylelikle doğrusal homoksilan, arabinoksilan, glukuronaksilan ve glucuronoarabinoksilan olarak kategorize edilmiştir (Jeseleau ve ark., 1992).

Tahıl samanlarındaki ksilanlar arabinozil, glukuronik asit ve asetil substituentlerinin ksilopiranoz kalıntılarının C-2 ve C-3 karbonlarının iki serbest OH grubuna bağlanabilen bir β -(1-4)-D xylp iskeletidir (Puls, 1997). Geniş yapraklı ağaçlarda dominant ksilan, arabinoz substituentlerinden serbest 4-O-metilglukuronoksilan iken iğne yapraklı ağaçlardaki başlıca ksilan, arabino-4-O-metilglukuronoksilandır (Sjöström,1992). İğne yapraklı ağaç ksilanları asetil gurupları içermezler (Popa ve Spiridon, 1998). İğne yapraklı ağaçlardaki heteroksilanlar ve arabinofuranozil kalıntıları p-kumarik asitler ve ferulik asitlerle esterleşmişlerdir. Geniş yapraklı ağaçlarda ksilanlar ksiloz kalıntılarının %60-70' i asetallenmişlerdir. Geniş yapraklı ağaç ksilanlarının polimerizasyon derecesi iğne yapraklı ağaçlarınkinden yüksektir (Saha, 2003).

Saha (2003), huş ağacı ksilanının %89,3 ksiloz, %1 arabinoz, %1,4 glukoz ve %8,3 anhidrouronik asit içerdiğini, buğday arabinoksilanının %65,8 ksiloz, %33,5 arabinoz, %0,1 mannoz, %5-11 galaktoz ve %3,6 glukuronik asit içerdiğini açıklamıştır. Mısır lifleri nötral ksilanın β -(1,4)-bağlı ksilan kalıntıları içeren kompleks heteroksilanlardan biri olduğunu belirtmiş ve %48-54 ksiloz, %33-35 arabinoz, %5-11 galaktoz ve %3-6 glukuronik asit içerdiğini rapor etmiştir.

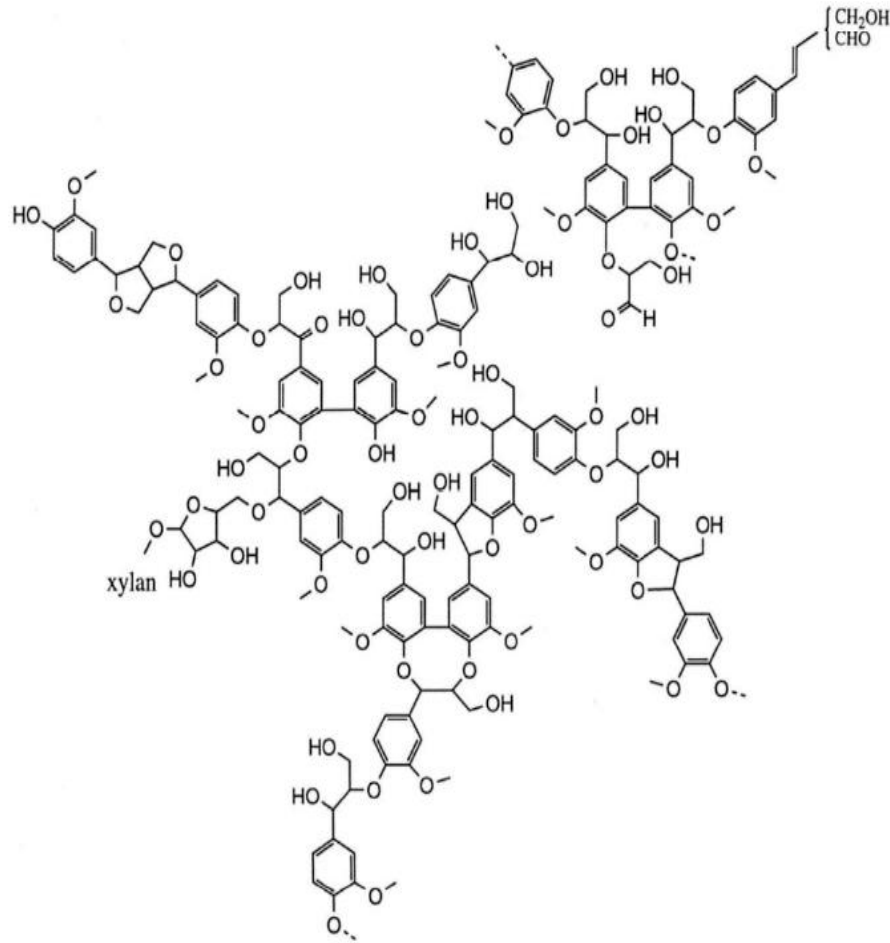
Glukomannanlar β -(1,4)-bağlı-D-glukoz kalıntılarının 3/1 oranında bileşimidir. Mannozy birimleri zincirde rast gele dağılmakta ve α -bağlı galaktoz son gruplarının çeşitli miktarlarını içermektedir (Dutton ve Josseleau, 1977). İğne yapraklı ağaç glukomannanları (1,6) bağlanmalarıyla ana zincirin D-glukozil üniteleri ve D-mannozyil ünitelerinin ikisine de tekli bir yan zincir olarak bağlanırlar. Mannozyil ünitelerinin bazıları C2 ve C3 arasında eşit olarak dağılan O-asetil grupları ile substitüe olurlar (Popa ve Spiridon 1998).

Bir yıllık bitkilerde en yaygın hemiselüloz bir veya birkaç α -L-arabinofuranozil, D-galaktopiranozil ve β -D-glikuronopiranozil ünitelerinin yan zinciriyle ana zincirdeki (1,4)- β -D-ksilopiranozil ünitelerinden meydana gelir. Aynı zamanda L-ramnozil, L-galaktozil, L-fukozil üniteleri ve çeşitli metillenmiş şeker ürünleri vardır. Bu hemiselülozlar kısmen asetilenmiş olabilir (Popa ve Spiridon 1998).

Odunlaşmış hücre yapısında selülozun yanı sıra diğer glukanlara da rastlanmaktadır (Hoffman ve Timell, 1972). Bu gruba özellikle parankim hücrelerinde depolanmış salloz örnek olarak verilebilir. Salloz molekül zinciri β (1→3) glukozidik bağlanmış glikoz birimlerinden oluşmaktadır (Fu ve ark., 1972). Aynı zamanda selüloz benzeri β (1→4) glukozidik bağlanmış glukoz birimlerinden oluşan glukanlar molekül zincirinin kısa oluşuyla selülozla farklılık göstermektedirler (DP:200).

Odunlaşmış bitki hücrelerinin en önemli üçüncü kimyasal üyesi olan lignin amorf, heterojen, makro moleküler, polifenolik bir molekül yapısı göstermekte olup, karbon-karbon ve eter bağlanmalarıyla değiştirilmiş fenolpropanların dallanmış polimerleridir (Wegener ve Fengel, 1983; Goring, 1989; Maijala, 2000) (Şekil 1.6).

Lignin molekülü üç monomer yapıtaşından oluşmaktadır. p-hidroksizimtalkol: *trans*-p-kumaralkol, *trans*-koniferilalkol ve *trans*-sinapinalkol. Bitkisel kaynağına göre farklılık gösteren lignin tiplerini tanımlayabilmek amacıyla p-hidroksifenil yapıtaşı için H, 4-Hidroksi-3-metoksifenil yapıtaşı için G (Guajacyl-yapıtaşı) ve 4-hidroksi-3,5-dimetoksifenil yapıtaşı için S (Syringyl-yapıtaşı) kullanılmaktadır (Sarkanen ve Ludwig, 1971).



Şekil 1.6. İğne yapraklı ağaç ligninin genel yapısı (Brunow, 1998)

Lignin molekül yapısını oluşturan G, S ve H yapıtaşlarının oranları bulundukları bitki türüne göre farklılık göstermektedir. İğne yapraklı ağaç odunu lignini, özellikle G yapıtaşından oluşurken, geniş yapraklı ağaç odunu lignini S ve G yapıtaşlarından oluşmaktadır. Yıllık bitkilerde özellikle H yapıtaşının baskın olması dikkat çekicidir (Wegener ve Fengel, 1983; Fengel ve Wegener, 1989).

Odun hücresinin üç ana kimyasal bileşeni olan selüloz, polyoz ve lignin, hücre çeperinde üç boyutlu matrix bir kafes oluşturmaktadır. Selüloz molekülleri birbirleri ve polyoz molekülleri ile H bağları ile bağlanırken, diğer yandan lignin molekülleri ile H bağları ve kovalent bağlarla tutunmaktadır. Bu şekilde polyozlar ve lignin arasında meydana gelen oluşuma lignin polisakkarit kompleksi (LPK) adı verilmektedir (Wegener ve Fengel, 1983, Fengel ve Wegener, 1989).

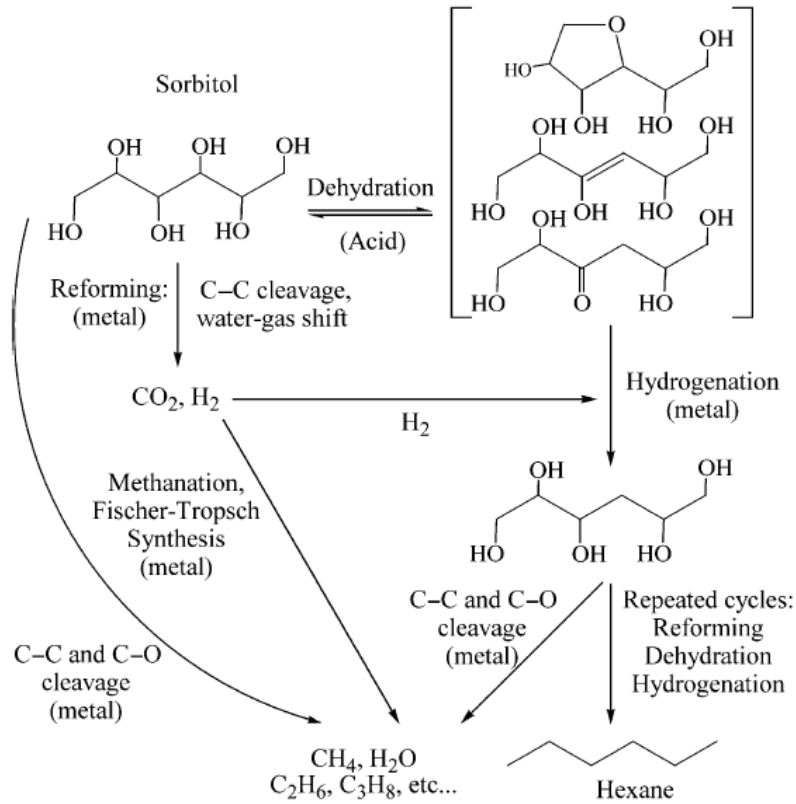
Ksilan, hidrojen bağlarının yanı sıra lignine kimyasal eter ve ester bağları ile de bağlanmaktadır. Benzil eter bağlanması ksilan zincirine ait olan arabinoz grubunun C(5)-atomu ile lignine ait C(α)-atomu arasında oluşmaktadır. Benzil ester bağlanması ksilan zincirinin 4-O-metil-glukuronik asit grubunun C(6)-atomu ile ligninin C(α)-atomu arasında gerçekleşmektedir. Yine bir diğer eterik bağlanmanın ksilan ana zinciri ile lignin arasında gerçekleştiği Koshijama vd. (1989) tarafından ifade edilmiştir. Bambudan izole edilmiş feruloylemiş arabinoksilanın incelenmesinden sonra hemiselülozların lignin yapıtaşları ile de bağlar oluşturduğu görülmüştür.

1.1.4. Sulu Faz Reformlama, Dehidratasyon/Hidrojenasyon Prosesleri

Biyokütlelerin gazlaştırılmasında süperkritik ve subkritik suyun kullanılması konusunda yapılan araştırmalar yaklaşık otuz yıl geriye gitmesine karşılık (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 (1×10^3 - 5×10^3 kPa) oldukça düşük sayılabilecek değerlerde olmasıdır. APR tekniği suda çözülmüş halde bulunan etilen glikol, gliserol, şeker karbonhidratları (glukoz, vb) ve şeker alkolleri gibi biyokütle kaynaklı materyali katalitik bozundurmaya uğratarak hidrojen ağırlıklı gaz ürünü elde etmede kullanılmaktadır. Prosesin ılımlı sıcaklık ve basınçta gerçekleşmesi önemli derecede enerji tasarrufu sağlarken, karbonhidratların yüksek sıcaklıklarda retrogresif reaksiyonlar aracılığı ile karbonizasyonu da önlenmektedir. Ayrıca, kullanılan sıcaklık ve basınç su-gaz kaydırma reaksiyonunun (Water-gas shift reaction: $\text{CO} +$

$H_2O = CO_2 + H_2$) ürünler lehinde ilerlemesine imkan verdiği için biyokütleden gelenin dışında, ayrıca sudan da hidrojen gazı oluşması mümkün olmaktadır. APR' nin yüksek sıcaklık buhar gazlaştırması tekniğine bir başka üstünlüğü, biyokütlenin kurutulmadan olduğu gibi kullanılmasıdır. Oysa yüksek sıcaklık buhar gazlaştırması öncesinde biyokütlenin kurutulması gerekmektedir ve bu işlem ekstra bir enerji harcanmasına yol açar. Bu nedenle APR tekniği suda çözünebilen 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). Li ve Huber (2010), sorbitolden (glukozun indirgenmiş bileşiği) sulu faz dehidratasyon/hidrojenasyon (aqueous-phase dehydration/hydrogenation, APD/H) yöntemiyle metandan C6 zincirine kadar olan alkanların üretimi üzerine çalışmalar yapmışlardır. APD/H bir bifonksiyonlu bir reaksiyon yoluyla sorbitolün önce bir katı asit ($SiO_2-Al_2O_3$) ya da mineral asitle (HCl) dehidratasyonu ve ardından bir metal katalizörü (Pt ya da Pd) üzerinde hidrojenasyonunu kapsamaktadır. APD/H prosesi; C-C, C-O bağ kırılması ve hidrojenasyon reaksiyonlarından meydana gelmektedir (Şekil 1.7). C-C bağ kırılması metal katalizörü bölgelerinde gerçekleşen retro-aldol kondensasyonu ve dekarbonilasyon reaksiyonlarını içerir. Dehidratasyon C-O bağ kırılması reaksiyonu sonucu asit katalizörü bölgesinde gerçekleşir. Sorbitol başlangıçta ya 1-4-sorbitan ve ardından izosorbit oluşturmak üzere dehidratasyona uğrar ya da temel olarak C3 poliollerini oluşturmak üzere C-C bağ kırılması retro-aldol kondensasyon reaksiyonları verir. Oluşan izosorbit halka açılması hidrojenasyon adımını takiben dehidratasyon/hidrojenasyon yoluyla 1,2,6-hekzanetriol' e dönüşür. 1,2,6-hekzanetriol son ürün hekzanı oluşturmak üzere daha ileri dehidratasyon ve hidrojenasyona uğrar. Hafif alkan ve alkoller (C1-C5) C-C bağ kırılması dekarbonilasyon reaksiyonları ile oluşur (Li ve Huber, 2010). Huber, Cortright ve Dumesic (2004), sulu faz reformlama ile çeşitli alkanların üretiminin C-C bağ kırılması, dehidratasyon ve hidrojenasyon reaksiyonlarına bağlı olarak seçicilik gösterdiğini bildirmişlerdir. Katalizör kompozisyonunun ve reaksiyon ortamının değiştirilmesi, reaktör dizaynının modifiye edilmesi ile alkan seçiciliği artırılabilir. Ayrıca sulu sorbitole dışarıdan hidrojenin beslenmesi ile sorbitol,

CO₂ oluşumuna imkan vermeden alkan ürünlerine ve suya dönüştürülebilmektedir. Böyle bir uygulamada hidrojen dışarıdan verildiği için proste ara ürün olarak oluşmamaktadır. Diğer bir uygulama da katı asit katalizörü yerine mineral bir asidin (örneğin HCl) sorbitolle birlikte beslenmesi ile alkan üretimi zenginleştirilmektedir.



Şekil 1.7. Metal ve asidik bileşimlerden oluşan bir katalizör kullanılarak sorbitolden alkan üretimi (Huber ve ark., 2004).

1.1.5. Şekerlerin İndirgenme Reaksiyonları

Aldozlar ve ketozlar karbonil grubunun indirgemesi sonucu poliollere (şeker alkolleri) indirgenirler ve karbonil grubu yerine alkol grubuna bırakır. Polioller ticari olarak katalitik hidrojenasyon veya elektrolitik indirgenme ile üretilir. Hidrojenasyon basınç ve sıcaklık altında katalizör kullanımıyla gerçekleştirilir. Aldozlar indirgendiklerinde tek ürün, ketozlar ise yeni bir asimetrik merkez oluşumu nedeniyle iki farklı ürün verirler. Şeker alkolleri doğada sadece bitkilerin

bileşiminde, serbest veya bileşik halinde bulunurlar. Kısa zincirli poliollerden gliserol yağların yapısında, eritritol ise alg ve çimenlerde ester halinde bulunur. Sorbitol elma, armut, kiraz, erik ve şeftali gibi meyvelerin bileşiminde bulunur. Polioller katı kristal yapıda olup suda çözünürler. Kristal formdaki bazı şekerler alkollerinin çözünme ısılarının negatif olması ağza alındıklarında soğuk bir etki oluşturmalarına neden olmaktadır. Ksilitol, sorbitol, mannitol ve eritritol soğuk etki yaratırken maltitol soğuk etki yaratmaz. Şeker alkollerini çeşitli gıdalarda nem tutucu olarak, tıpta diüretik olarak kullanılırlar. Tatlılık dereceleri genellikle sakkarozdan daha düşük olup çok azdan başlayarak yüksek tatlılığa kadar erişir. Tatlılık derecesi en düşük olan laktitol, en yüksek olan ise ksilitoldür.

1.2. Yakıtlar

İçten yanmalı motorlarda günümüzde petrolden elde edilen sıvı yakıtlar kullanılır. Motorların tarihî gelişimi içinde, katı ve gaz yakıtlardan da bu amaçla faydalanılmış ise de, birçok teknik ve ticari sorun bunların kullanım alanlarının genişlemesini engellemiştir. Sıvı yakıtların taşıdıkları özellikler, motor yakıtı olarak kullanılmalarında öncelik kazanmalarını sağlar.

- 1) Birim gram başına verdikleri enerji çok yüksektir.
- 2) Bu enerji çok çabuk olarak ısı enerjisine dönüşür.
- 3) Hava ile kolayca karıştırılabilir.
- 4) Yandıktan sonra kül bırakmazlar.
- 5) Kolay taşınır ve depolanırlar.

Petrolden elde edilen sıvı yakıtların kimyasal yapılan, karbon (C) ve hidrojen (H) bileşiminden oluşur. Karbonun hidrojenle yaptığı bu bileşiklere hidrokarbon denir ve $C_n H_m$ kapalı formülü ile gösterilir. Sıvı yakıtlar tüm organik maddelerden elde edilebilir. Ancak günümüzde en önemli doğal kaynak petroldür.

Ham petrol, değişik molekül yapılarında olan hidrokarbonların karışımından meydana gelir. İçinde hidrokarbon karışımlarından başka, az miktarda oksijen, azot,

demir, magnezyum, kalsiyum, fosfor, vanadyum, kükürt ve çok az miktarda da çinko ve kobalt bulunur.

Genel olarak toprak altından derin kuyular açılarak çıkarılır. Akıcılığı oldukça az, kaygan, rengi koyu sarı ile siyah arasında değişen ve hoş olmayan ağır kokusu olan bir sıvıdır. Sudan hafiftir ve suda erimez. Özgül ağırlığı ortalama olarak 0,7 - 0,97 arasında değişir. Derin tabakalarda bulunan petrol daha akıcı olur.

Ham petrolün meydana gelişi ile ilgili birçok teori vardır. Bunlardan günümüzde en geçerli olanı, petrolün deniz dibine çöken küçük canlıların (mikro organizmalar) kalıntılarının meydana getirdiğinin kabul edilmesidir. Bu küçük canlıların ölü ve dirileri nehirlerin getirdiği çamur tabakalarının sürüklenmesi sonucu, denizin derinliklerinde birikirler. Yüksek basınç ve ısı altında çok uzun zaman kalarak, mayalanmaları sonucu petrol meydana gelir. Bu günkü ileri tekniğe rağmen, petrolün yer altındaki birikim yeri ve özellikle verimliliği kolayca tesbit edilemez. Bu bakımdan, petrol arama ve çıkarılması uzun zaman alan pahalı bir iştir.

1.2.1. Hidrokarbonların sınıflandırılması

Hidrokarbonların kimyasal yapıları yakıtın özelliklerini değiştirir. Bileşikteki hidrojen atom sayısı karbon atomuna nazaran ne kadar fazla olursa yakıtın ısı değeri o kadar artar. Molekül ağırlığı fazla olan bileşiklerin uçuculuğu azdır. Aynı bağı yapan hidrokarbonlarda moleküldeki karbon atomu sayısı arttıkça vuruntu direnci azalır.

Organik kimyada sınıflandırma çok geniş kapsamlıdır ve başta iki ana guruba ayrılarak incelenir.

- 1) Alifatik bileşikler
- 2) Aromatik bileşikler

Organik bileşiklerden yapıları en basit olan hidrokarbonlar da gene iki ana sınıfa ayrılarak incelenirler.

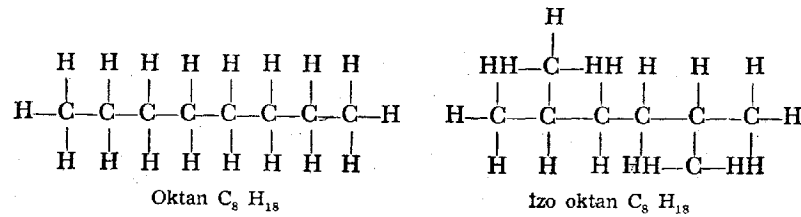
- 1) Alifatik hidrokarbonlar
- 2) Aromatik hidrokarbonlar

Ancak bu sınıfların ayrıntılı incelenmesine girmeyeceğiz. Konuya yardımcı olması bakımından hidrokarbonların, karbon atomlarının birbirine bağlanış şekillerine göre sınıflandırılmasıyla yetineceğiz. Karbon atomlarının birbirine tek bağ ile bağlandıkları bileşiklere doymuş, iki veya üç bağla bağlandıkları bileşiklere de doymamış bileşikler denir. Buna göre hidrokarbonlar:

- 1) Doymuş hidrokarbonlar
- 2) Doymamış hidrokarbonlar diye ikiye ayrılır.

1.2.1.1. Doymuş Hidrokarbonlar

Parafinler: Düz zincir bağ yapanlara normal parafinler, dallanmış zincir bağ yapanlara da izoparafinler denir. Kapalı formülleri $C_n H_{2n+2}$ açık formülleri ise Şekil 1.8’ de oktan hidrokarbonu örneklenerek gösterilmiştir. Izo-parafinlerin normal parafinlere nazaran vuruntu dirençleri daha fazladır.



Şekil 1.8. Parafinlere örnek

Parafin sınıfı bileşiklerin hepsi ham petrolde vardır ve motor yakıtlarının ana kısmını meydana getirir. Sınıfın beş karbon atomluya kadar olan ilk dördü gaz halinde bulunur. Basınç altında sıvı hale gelen bu grup, günümüzde mutfak işlerinde, ısı ve aydınlatmada kullanılmaktadır.

Metan CH_4

Etan C_2H_6

Propan C_3H_8

Bütan C_4H_{10}

Yirmi karbon atomluya kadar olan bileşikler sıvı halindedirler. Bu bölüm içindeki guruplar şu şekilde belirlenir.

C_5H_{10} - C_7H_{16} : Uçak benzinleri

C_5H_{10} - $C_{12}H_{26}$: Motor benzinleri

C_9H_{20} - $C_{14}H_{30}$: Jet yakıtı (Kerosene)

$C_{12}H_{26}$ - $C_{16}H_{34}$: Gaz yağı

$C_{15}H_{32}$ - $C_{18}H_{38}$: Motorin

$C_{16}H_{34}$ - $C_{20}H_{42}$: Madeni yağlar

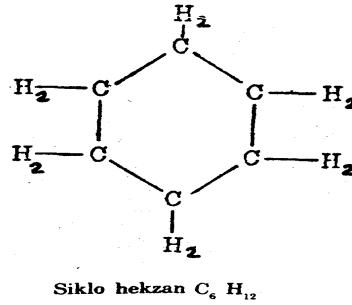
Yirmiden daha fazla karbon atomlu olanlar ise katıdırlar. Vazelin, parafin vb. bu bölümün üyeleridir.

Benzinin büyük kısmını meydana getiren parafin sınıfı hidrokarbonlar hakkında tamamlayıcı bilgi Çizelge 1.3'te verilmiştir.

Çizelge 1.3. Parafin hidrokarbonlar için bazı değerler

ADI	FORMÜLÜ	ERİME NOKTASI °C	KAYNAMA NOKTASI °C
Pentan	C_5H_{12}	-131	36,2
Hekzan	C_6H_{14}	- 94	69
Heptan	C_7H_{16}	-91	98,4
Oktan	C_8H_{18}	-57	124,6
Nonan	C_9H_{20}	-	150,6
Dekan	$C_{10}H_{22}$	-31	174
Undekan	$C_{11}H_{24}$	-	197

Naftenler: Halka bağlı ve kapalı formülleri $C_n H_{2n}$ olan bu sınıfa siklo parafinler de denir. Vuruntu dirençleri parafinlerden yüksek, ayrıca buharlaşma özellikleri de isteklere uygundur. Sınıfın üyelerinden olan siklo heksanın ve benzenin açık formülü Şekil 1.9’ da gösterilmiştir.

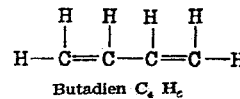
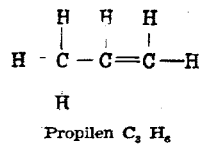


Şekil 1.9. Sikloheksan yapısı

1.2.1.2. Doymamış Hidrokarbonlar

Aromatikler: Kapalı formülü $C_n H_{2n-6}$ olan, halka şeklinde çift bağlı hidrokarbonlardır. Vuruntu dirençleri çok yüksek olduğundan motor yakıtı olarak önem taşırlar. Sınıfın en önemli üyesi benzendir. Aromatik bileşiklerin başlangıç maddesi olarak kullanılır. Yani, bütün aromatik bileşikler benzenden türer.

Olefinler: Zifttir tipi çift bağlı hidrokarbonlardır. Molekülde bir çift bağ olanlara mono olefin denir. Kapalı formülü $C_n H_{2n}$ 'dir. Molekülde iki tane çift bağ bulunanlara da di olefinler denir ve $C_n H_{2n-2}$ kapalı formülü ile gösterilirler. Şekil 1.10 ' da propilen ve bütadien hidrokarbonlarının açık ve kapalı formülleri gösterilmiştir. Olefinlerin vuruntu dirençleri yüksektir. Fakat depolandıklarında, zamanla reçineleşme yaptıklarından motor yakıtı olarak uygun değildirler.



Şekil 1.10. Propilen ve bütadien yapısı

1.3. Karbon Materyalinin Aktivasyonu

Karbon materyaller, asit ve bazlara dayanıklılığı ya da kontrol edilebilir gözenekliliği ve yüzey kimyası gibi birçok benzersiz özelliğe sahiptir ve bu özellikler onları katalizör olarak kullanmak için uygun adaylar haline getirmektedir. Aktif karbon ve grafitin bilinen karbon yapıları, hidrojenasyon (Coloma ve ark., 1997; Park ve Keane, 2003), hidrodekloronasyon (Amorim ve ark., 2005; Diaz ve ark., 2009), oksidasyon (Bedia ve ark., 2010; Demirel-Gülen ve ark., 2005), hidrodesülfürasyon (Guerrero-Ruiz ve ark., 1992) ya da Fischer Tropsch reaksiyonları (Guerrero-Ruiz ve ark., 1994) için geniş bir kullanım alanı bulmaktadır.

Bu materyallerin fizikokimyasal özelliklerinin ayarlanması özellikle yüzey alanı modifikasyonu ve gözenekliliğinin geliştirilmesi için aktivasyon basamakları gerekmektedir. Literatürde iki ana aktivasyon yöntemi vardır; bunlar, kimyasal aktivasyon ve fiziksel aktivasyondur. Kimyasal aktivasyonda hammaddeye bir aktivasyon kimyasalı karıştırılır veya emdirilir, daha sonra bu karışım inert bir atmosferde ısıtılma tabi tutulur (Hayashi et al., 2002). Karbonik maddelerin kimyasal aktivasyonu geçmişten beri çok ilgi çeken bir konu olmuştur çünkü bu proses ile tek adımda iyi gelişmiş gözenekliliğe sahip aktifleştirilmiş karbon üretilir. (Ahmadpour and Do, 1995; Adinata et al., 2007). $ZnCl_2$, KOH , H_3PO_4 , $NaOH$ ve K_2CO_3 kimyasal aktivasyonda en çok kullanılan bileşiklerdir. Kullanılan bu kimyasallar, genellikle hammaddenin dehidrasyonuna neden olurlar. Böylece pirolitik bozunmaya etki ederek sıvı ürün oluşumunu engeller, çar verimini artırırlar. Aktivasyonda kullanılan kimyasalın türü ve miktarı, elde edilen aktifleştirilmiş karbonun kalitesini ve verimini artırmak açısından önemlidir (Matinez et al., 2006; Malik et al., 2006; Karim et al., 2006). Fiziksel aktivasyon yüksek sıcaklıklarda ($800-1000^\circ C$ gibi), kimyasal aktivasyon ise nispeten düşük sıcaklıklarda ($400-700^\circ C$) gerçekleştirilir (Sudaryanto et al., 2006; Youssef et al., 2005). Amaçlanan gözenek boyut dağılımında aktifleştirilmiş karbon üretiminde, kimyasal aktivasyon fiziksel aktivasyona göre daha esnektir (Ahmadpour and Do, 1995). Yani kimyasal aktivasyonda gözenek boyut dağılımının kontrolü daha kolaydır. Tek başına fiziksel

aktivasyonla çok yüksek özgül yüzey alanları elde edilemez, bu sadece kimyasal aktivasyonla veya kimyasal + fiziksel aktivasyonla sağlanabilir.

Toz aktifleştirilmiş karbon üretilirken, hammaddenin aktivasyon kimyasalı ile karışım homojenliği yüksektir ama granül şeklinde aktifleştirilmiş karbon üretilcekse 25 hammaddenin aktivasyon kimyasalı ile temasından emin olmak için emdirme işlemine önem vermek gerekir (Molina-Sabio and Rodriguez-Reinoso, 2004). Emdirme yönteminde, aktivasyon kimyasalı belirli miktarda suda çözülür, daha sonra hammadde eklenerek karıştırıcı ile belirli bir ısıda, belirli bir süre karıştırılır. Kullanılan aktivasyon kimyasalı miktarının, hammadde miktarına ağırlıkça oranına “ emdirme oranı” denir. Emdirme oranı, proseste kullanılan kimyasal miktarını ifade eder ve kimyasal aktivasyon için önemli parametrelerden biridir (Namasivayam and Kadirvelu, 1997). Emdirme metodu, kuru karıştırma metoduna kıyasla daha avantajlıdır çünkü emdirme yapıldığında kimyasalın karbonik tanecik kütlesi içine dağılımı daha iyidir (Ahmadpour and Do, 1995). Özellikle, lignoselülozik maddeler bir sıvı çözelti ile temas ettiklerinde sıvıyı emerek şişerler (Suarez-Garcia et al., 2002), sıvıyı emerken sıvı içinde çözünmüş kimyasalları da emerler ve bu kimyasallar hammadde taneciğinin iç kısımlarına kadar ilerler. Kuru karıştırmada ise aktivasyon kimyasalları hammaddenin yüzeyinde kalır ve bu kimyasallar topaklanmış halde olduğundan homojen bir karışma sağlanamaz.

Bazı araştırmacılar (Tsai et al., 2001), emdirme süresi için 1-2 saati yeterli görürken, bazı araştırmacılar da (Encinar et al., 1998; Youssef et al., 2005) emdirme işlemini üç gün sürdürmüştür. Guo ve Lua (1999), emdirme süresini 12 saatten 24 saate çıkardığında aktifleştirilmiş karbonun yüzey alanının yaklaşık %70 arttığını gözlemlemiştir. Gomez-Serrano ve arkadaşları (2005) ise optimum emdirme süresini 3 saat bulmuştur. Tabi bu farklılık emdirmede kullanılan kimyasalın farklı oluşundan kaynaklanabilir, çünkü Guo ve Lua aktivasyon kimyasalı olarak KOH, Gomez-Serrano ve arkadaşları ise H_3PO_4 kullanmıştır.

KOH’ in yüksek emdirme oranlarında hammaddeyi parçaladığı ve toz haline getirdiği bilinmektedir. Buna neden olan reaksiyonların Kraft prosesinde yer alan reaksiyonlarla benzer olması mümkündür; kuvvetli nükleofilik hidroksil iyonlarının varlığı parçalanmaya neden olabilir; lignin ve hemiselüloz, selüloza göre daha amorf

ve daha az polimerik olduğundan daha kolay çözünür (Molina-Sabio and Rodriguez-Reinoso, 2004).

Kimyasal aktivasyon alanında birçok çalışma yapılmasına rağmen henüz prosesin mekanizması tam olarak tespit edilememiştir (Ahmadpour and Do, 1995). Kadlec ve arkadaşları (1970), yaptıkları çalışmada kimyasal ve fiziksel aktivasyondan üretilen aktifleştirilmiş karbonlardaki gözeneklerin şekillerinin farklı olduğunu gözlemlemiştir. Kimyasal aktivasyon olayında genellikle gözenekler “şişe” şeklinde iken, fiziksel aktivasyonda ise “koni” şeklindedir. Şişe şeklindeki gözenekler kimyasal aktivasyonun taneciğin içinde gerçekleştiği, koni şeklindeki gözenekler ise fiziksel aktivasyonun taneciğin yüzeyinde gerçekleştiği şeklinde yorumlanmaktadır.

1.4. Deneysel Tasarım Yöntemi (Response Surface Methodology)

Deneysel düzenleme yöntemleri bilimsel araştırmalarda ve endüstride birçok farklı amaçla kullanılırlar. Bütün deneme düzenlerinde temel amaç üzerinde durulan cevap değişkenine etkisi olabileceği düşünülen faktörlerin dikkate alınması ve böylelikle denemenin hatasının minimuma indirilmesidir. Ayrıca deneysel tasarım özellikle Ar-Ge faaliyetlerinde kullanılan bir kalite tekniğidir. Genelde öngörülen kalitede ürün üretmeye yönelik çalışmalarda ve optimizasyon problemlerinin çözümünde kullanılmaktadır. Bu yöntem matematikçi ve istatistikçiler tarafından deneylerin sayısını azaltmak ve deneylere etki eden faktörlerin tek başlarına ve diğer faktörlerle beraber deney sonuçlarını nasıl etkilediklerini ortaya koymak amacıyla geliştirilmiştir. Deneysel tasarım yaklaşımı, söz konusu faktörlerin farklı seviyelerinin çıktı değerleri üzerinde oluşturdıkları değişimleri ve bu değişimlerin altında yatan nedenleri araştırarak bunları optimize etmeyi hedefler (Taptık ve Keleş, 1998).

Cevap yüzeyi analizi yöntemi, çeşitli bağımsız değişkenlerin söz konusu olduğu bir fonksiyonun çıktı değerinin optimize edilmesi için uygulanan bir seri deney yöntemidir. Lokal minimum veya maksimum değere (optimum noktaya)

ulaşmak için maksimum artış veya düşüşün olduğu yönde hareket edilmesi temel yaklaşımdır (Myers ve Montgomery, 1995).

Optimum noktaya ulaşmak için genelde kullanılan tasarımlar Merkezi Bileşik veya Box Behnken Deneysel Tasarımlarıdır. Bu tasarımlar ikinci dereceden terimler içeren ikinci seviyeden modellerdir, yani bağımsız değişkenler ile çıktı değeri arasında doğrusal yaklaşımın ötesinde bir bağlantı ifade edilebilir. Bu modeller ile elde edilen sonuçlar, cevap yüzeyi ve kontür çizimleri ile grafik hale getirilirler. Kullanılan bu deney tasarımlarına Cevap Yüzeyi Tasarımları adı verilir (Myers ve Montgomery, 1995).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Lu ve arkadaşları (2013), impregnasyon ile hazırlanan ve farklı oranlarda Ce içeren Ni/CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün glukozun süperkritik su ortamında (673 K, 24,5 MPa, 20dk) hidrojen gazı ağırlıklı ürün elde etmek üzere gazlaştırılması üzerine etkisini incelemişlerdir. Çalışmada Ce katkısı arttıkça belli bir orana kadar H₂ gazı oluşumunun arttığını, belli bir noktadan sonra ise azaldığını tespit etmişlerdir. Hem katkı hem de destek materyali olarak görev yapan CeO₂ koklaşmayı azaltarak katalizör yüzeyinde karbon birikimini azaltmakta bu da katalizör aktivitesinin artmasına neden olmaktadır. Ancak yüklenen Ce miktarının artırılması dezavantaj olarak katalizör yüzey alanını azaltacağı için belli bir orandan sonra katalizör aktivitesinde düşme gözlenmektedir.

Morère ve arkadaşları (2011), mezogözenekli silika üzerine 40°C sıcaklık ve 80 bar basınçta süperkritik karbondioksit ortamında palladyum hekzafloroasetilasetonat (Pd(hfac)₂) bileşiği yükleyip, H₂/CO₂ gaz karışımı ve saf H_{2(g)} kullanmak suretiyle ayrı iki yöntemle indirgeme yaparak Pd/SiO₂ kompozit materyali elde etmişlerdir. En iyi sonuç yükleme ve indirgeme işlemlerinin birbirinden bağımsız yapıldığı ve indirgemede saf hidrojen gazının kullanıldığı çalışmalardan alınmıştır. XRD analizleri sonucunda Pd metali kristal boyutu ortalamama 9.4 nm olarak belirlenmiştir. Yapılan ICP-OES analizleri sonucunda reaksiyon süresi 8 saate kadar uzatıldığında Pd metali yüklenme oranının arttığı, 8 saatten sonra ise azaldığı gözlenmiştir.

Şu ana kadar yapılan çalışmalarda sulu faz reformalama ve sulu faz dehidratasyon/hidrojenasyon yöntemlerinde biyokütle türevli model bileşikler kullanılmıştır. Oysa şekerler, şeker alkoller ve gliserol gibi suda çözünebilen oksijenli model bileşiklerin dönüşümünde yüksek aktivite gösteren katalizörler maalesef çeşitli karbohidrat ve lignin çözünme ürünlerini içeren kompleks biyokütle hidrolizatına uygulandığında aynı verimi verememektedir (Meryemoğlu ve ark., 2010; Irmak S., ve ark., 2010).

Huber' in geliştirdiği diğer proses sorbitolden (glukozun indirgenmiş bileşiği) sulu faz dehidratasyon/hidrojenasyon (APD/H) yöntemiyle metandan C₆ zincirine

kadar olan alkanların üretimidir (Li ve Huber, 2010). APD/H bir bifonksiyonlu bir reaksiyon yoluyla sorbitolün önce bir katı asit ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) ya da mineral asitle (HCl) dehidratasyonu ve ardından bir metal katalizörü (Pt ya da Pd) üzerinde hidrojenasyonunu kapsamaktadır (Li ve Huber, 2010).

Tanksale ve arkadaşları (2007), glukoz, sukroz ve etilen glikolden alümina, ZrO_2 ve CeAl destek maddelerine Pt, Pd, ve Ni yükleyerek hazırladıkları katalizörler ile 458, 473 ve 493 K' de sıvı faz reformlama ile hidrojen üretmişlerdir. Glukozun düşük sıcaklıklarda reformlanması ile C1-C4 asit ve alkol ara ürünlerinin oluşumu ve bu ara ürünlerin hidrojen oluşumuna daha seçici olduğu gözlenmiştir. Hidrojen oluşumu açısından katalizör etkinliği şu şekilde olmuştur: $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ni}$. CO ara ürünü oluşumu glukozda etilen glikole göre daha fazla olmuştur.

Furusawa ve arkadaşları (2007), bomba tipi bir reaktörde bir lignin model bileşiğini Ni/MgO katalizörü varlığında süperkritik su ortamında gazlaştırmışlardır. Çalışmada kullanılan Ni/MgO katalizörü nikel nitrat tuzunu ile MgO' nin impegasyonu ile hazırlanmış ve hidrojen gazı ortamında 773-1173K' de 8 saat kalsinasyon edilmiştir. Katalizörün karakterizasyon analizleri kalsinasyondan sonra Ni metalinin NiO– MgO şeklinde bağlandığını göstermiştir. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça Ni metal yüzey alanı azalmıştır. Gaz ürünlerinin karbon verimi Ni metal yüzey alanı arttıkça artmıştır. %10 wt Ni/MgO (873 K) katalizörü CO_2 , CH_4 ve C_2H_6 ' dan oluşan karbonlu gaz kompozisyonunda karbon verimi açısından en iyi performansı gösterirken (%30 karbon verimi) 973 K' de kalsine edilen katalizör hidrojen veriminde en iyi aktiviteyi göstermiştir.

Du ve arkadaşları (2007), sodyum bor hidrür ile indirgeme metodunu kullanarak, metanol yakıt hücrelerinde anot olarak kullanılmak üzere karbon aerogel destekli Pt-Ru bimetallik katalizörünü hazırlamışlardır. Çalışmada Ru gibi ikinci bir metalinin katalizör performansı üzerine olumlu etkilerini gözlemlemişlerdir. Karbon aerogelin destek materyali olarak kullanılmasının avantajını ise mezogözenekli yapısından dolayı elektrotta kütle transferlerini kolaylaştırmasına dayanarak açıklamışlardır.

Byrd ve arkadaşları (2007), glukoz biyokütle model bileşiğinden süperkritik su ortamında katalitik yolla H_2 eldesi konusunda çalışmışlardır. Reaksiyon ortamında Ru/Al_2O_3 katalizörünün bulunması dönüşümü belirgin şekilde zenginleştirmiş, hidrojen verimi artarken metan oluşumu azalmıştır. Temel gaz ürünleri olarak, hidrojen, karbon dioksit, metan ve az miktarda karbon monoksit oluşmuştur. Gaz verimi sıcaklığa, işlem zamanına ve başlangıçta kullanılan glukoz miktarına bağlı olarak değişmiştir. Yüksek H_2 , düşük CO ve CH_4 verimi düşük glukoz konsantrasyonlarında ve yüksek sıcaklıklarda gözlenmiştir. Katran oluşumu ağırlıkça $> 5 \%$ olan yüksek glukoz konsantrasyonlarında meydana gelmiştir. Glukozun süperkritik su ortamında dönüşümü ruthenium katalizörü ile yapıldığında yüksek basınç koşullarında hidrojen üretimi için etkin olmuştur.

Williams ve Onwudili (2006), selüloz, nişasta ve glukoz model bileşikler ile cassava atık biyokütlesinin subkritik ve süperkritik su ortamındaki gazifikasyonunu ısıtılan batch tipi bir reaktörde çalışmışlardır. Üretilen temel gazların karbon dioksit, karbon monoksit, hidrojen, metan ve diğer hidrokarbonlardan oluştuğu bildirilmiştir. Selülozun kömürleşmesinin nişasta ve glukozla göre daha fazla gerçekleştiği, karbon monoksit ve C_1-C_4 hidrokarbonların daha yüksek verimde oluştuğu gözlenmiştir. Buna karşılık glukozun gazifikasyonu ile en yüksek verimde hidrojen elde edilmiştir. Cassava biyokütle atığı nişasta ile benzer oranda kömürleşme göstermiş, ancak hidrojen verimi daha az olmuştur.

Karagöz ve arkadaşları (2005), biyokütle sıvılaştırılması üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışma, 15 dk boyunca $280^\circ C$ de farklı bazlar ve tuzlar ele alındığında başlıca fenolik bileşiklerin odunsu biyokütlenin biyo-yacı 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_2 ile CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 ve C_3H_6 gazları vardır.

Zhang ve Erkey (2005), yakıt hücrelerinde elektrokatalizör olarak kullanılmak üzere hazırladıkları nasyon-karbon siyahı kompozit materyali üzerine süperkritik karbondioksit ortamında ($80^\circ C$, 27,6 MPa ve 24 saat reaksiyon süresi) $Pt(Me_2COD)$ organometal bileşiğini kullanarak Pt yüklemişlerdir. Çalışmada, termal yolla azot

atmosferinde indirgeme yapmışlardır ve düşük indirgeme sıcaklığında Pt partiküllerinin sinterlenmesinin önlendiğini söylemişlerdir.

Yang ve ark., (2005), sulu ortamda, 300-340°C sıcaklıklarda ve 20 MPa basınç altında, kataliz kullanarak ya da kullanmadan, deniz yosunlarını sıvılaştırma prosesine tabi tutarak yağ üretimini hedeflemişlerdir. Yağ ve enerji verimleri, 30 ve 60 dakika reaksiyon sürelerinde çalışan bir kesikli reaktörden alınan örneklerin analiz edilerek, su yosunun enerji dönüşümü veriminin bulunması için alınan her numunenin elamanter kompozisyonu belirlenmiştir. En yüksek yağ verimi ve enerji dönüşümü, organik madde içeriğinin %33 ve %40 olduğu su yosunlarında, 340°C, 30 dakika reaksiyon süresinde %5 (ag.) katalizör kullanarak gerçekleştirilmiştir.

Açıkalın ve arkadaşları (2005), biyokütle atık maddesi olan çam ağacı kabuklarının sıvılaştırılması sırasında sıcaklık, basınç, çözücü karışımı/çam ağacı kabuğu oranı ve tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranının sıvılaştırma verimi üzerindeki etkisini istatistiksel olarak incelemişlerdir. 250 ml kapasiteli manyetik karıştırıcılı bir otoklav; çözücü olarak tetralin+kreozot yağı karışımı, ortam gazı olarak ise hidrojen kullanılarak bir saat gerçekleştirilen reaksiyonlar merkezi bileşik deneysel tasarıma uygun gerçekleştirilmiştir. Sıvılaştırma sonucu oluşan sıvı ürünler Soxhlet ekstraksiyonu uygulanarak, yağ, asfalten, preasfalten ve artık kesimlerine ayrılmıştır. Sıcaklık, basınç, çözücü karışımı/ağaç kabuğu oranı ve tetralin/(tetralin+kreozot yağı) oranı parametrelerinin çalışma aralıkları sırasıyla 300-400°C, 10-50 atm, 1/1-5/1 ve 0/1-1/1 olarak alınmış ve elde edilen bulgular temelinde, yağ+gaz, asfalten ve preasfalten verimleri, toplam dönüşümler için model denklemler geliştirilerek optimizasyon çalışması yapılmıştır. Sonuç olarak sıcaklığın ve ilk hidrojen basıncının yağ+gaz verimi üzerinde en etkili parametreler olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca asfalten ve presafalten üzerinde en etkili parametrelerin sıcaklık ve tetralin/çözücü karışımı olduğu ve toplam dönüşümün en çok sıcaklık ve çözücü karışımı/ağaç kabuğu oranından etkilendiğini saptamışlardır.

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

Huber, Cortright ve Dumesic (2004), sulu faz reformlama ile çeşitli alkanların üretiminin C-C bağ kırılması, dehidratasyon ve hidrojenasyon reaksiyonlarına bağlı olarak seçicilik gösterdiğini bildirmişlerdir. Katalizör kompozisyonunun ve reaksiyon ortamının değiştirilmesi, reaktör dizaynının modifiye edilmesi ile alkan seçiciliği arttırılabilmektedir. Ayrıca sulu sorbitole dışarıdan hidrojenin beslenmesi ile sorbitol, CO₂ oluşumuna imkan vermeden alkan ürünlerine ve suya dönüştürülebilmektedir. Böyle bir uygulamada hidrojen dışarıdan verildiği için proste ara ürün olarak oluşmamaktadır. Diğer bir uygulama da katı asit katalizörü yerine mineral bir asidin (örneğin HCl) sorbitolle birlikte beslenmesi ile alkan üretimi zenginleştirilmesidir.

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, 2003) süperkritik suda glukozun hidropirolizini çalışmışlardır. Potasyum karbonat varlığında, süperkritik su koşullarında CO₂ ve H₂ nin yüksek verimde, CO' in ise düşük verimde olduğunu söylemişlerdir.

Park ve Tamiyasu (2003), 523K (250°C) sıcaklık, 44MPa basınçta, rutenyum oksitli selüloz gazlaştırması gerçekleştirmişlerdir ve CH₄, CO₂ ve H₂ elde etmişlerdir. Gazlı ürünlerin içindeki hidrojen atomlarının hepsinin su moleküllerinden çıktığını bulmuşlardır ve rutenyum oksit etkisinin redoks çifti olan Ru⁺⁴/Ru⁺² den sonuçlandığını 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.

Huber ve ark., (2003), biyokütle türevli karbohidratlardan hidrojen ve alkan üretimi için iki yeni katalitik proses geliştirmiştir. Bunlardan birincisi geliştirilmesinde önemli katkıları olduğu sulu faz reformlama (APR) prosesidir. Oksijenli hidrokarbonların raney nikel katalizörleri eşliğinde APR ile gazlaştırılması sonucu yüksek miktarlarda metan oluşmaktadır. Huber, nikel kalay eklenmesinin metan üretimini azalttığını ve buna rağmen hidrojen üretiminin yüksek verimde

üretilmesinin korunduğunu bulmuştur. Sentezlenen raney nikel-kalay katalizörünün hidrojen üretimindeki aktivitesi ve seçiciliği platin bazlı katalizörlerle karşılaştırılabilir düzeyde bulunmuştur.

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.

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.

Yoshida ve Matsumura (2001), farklı oranlarda standart selüloz, ksilan ve lignin (izole edildikleri kaynaklar belirtilmemiş) karışımlarının 673 K ve 25 Mpa süperkritik su ortamında nikel katalizörü kullanarak ve 20 dk süredeki gazlaştırma etkinliklerini incelemişlerdir. Karışımın lignin içeriğinin oluşan gazın miktarını ve kompozisyonunu belirgin şekilde değiştirdiği gözlenmiştir. Lignin içeriği arttıkça oluşan gaz miktarı ve bu gaz karışımındaki hidrojen kompozisyonu azalmıştır. Söz konusu çalışmada selüloz ve ksilanın bozunması sonucu oluşan bazı ara ürünlerin ligninle reaksiyona girdiği belirtilmiştir.

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

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.

Pütün ve arkadaşları (2001), *Eupharbia rigida*, preslenmiş ayçiçeği küspesinin ve fındık kabuklarının karışık yavaş pirolizini farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında yürütmüşlerdir. Ürün veriminin üç durum içinde, piroliz sıcaklığının 673 K sıcaklıktan 973 K sıcaklığa çıkarıldığında arttığını bulmuşlardır. Benzer sonuçlar azot akışı arttırıldığında elde edilmiştir.

Yamada ve Ono (1999), odun ve selüloz numunelerinin sıvılaştırma işlemlerini 120-150°C' de etil karbonat ve propilen karbonat varlığında, katalizör olarak %97 H₂SO₄ kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Odun numunelerinin 120°C' de etilen karbonat varlığında 60 dakika içinde %10 (ag) artık oluşturduğunu, selülozun ise 20 dakika sonunda neredeyse tamamen sıvılaştığını belirtmişlerdir.

Yan ve arkadaşları (1999), odun talaşı ile yaptıkları sıvılaştırma çalışmasında çözücü tipi, sıcaklık, soğuk hidrojen basıncı ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin sıvılaştırma verimleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında 2-5,5 MPa soğuk hidrojen basıncı, 150-450°C sıcaklık aralığı, 5-30 dakika reaksiyon süresi ve çözücü olarak katran yıkama yağı ve tetralini denemişlerdir. Sıcaklığın 250°C' den 450°C' ye artırılması ile toplam dönüşümün değişmediğini; ancak, yağ verimlerinin %25' ten %63,9' a arttığını bildirmişlerdir. Artan reaksiyon süresi ile toplam dönüşümün ve gaz veriminin değişmediğini, asfalten+preasfalten veriminin düştüğünü ve yağ veriminin arttığını bildirmişlerdir. Toplam dönüşümün tetralin kullanıldığı durumda, katran yıkama yağı kullanıldığı duruma göre az da olsa düşük çıktığını ve bunun beklenmedik bir durum olduğunu belirtmişlerdir. Ancak, tetralin kullanıldığı durumlarda asfalten+preasfalten verimini %20 düşüp, gaz veriminin %20 arttığı göz önüne alınarak, tetralinin tercih edilen çözücü tipi olduğunu eklemişlerdir. Ayrıca, tetralinin sadece hidrojen verme rolünü üstlenmekle kalmayıp, odun talaşının moleküler yapısının bozunmasını başlattığını da belirtmişlerdir.

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 artırıldığını söylemişlerdir. Bununla birlikte, metan verimi de artmakta ve hidrojen verimi bastırılmaktadır.

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.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Bu çalışmada lignoselülozik biyokütle model bileşiği olarak altı karbonlu glukoz, beş karbonlu ksiloz monoşekerleri kullanılmıştır. Lignoselülozik biyokütle kaynakları olarak buğday samanı, kenaf, sorghum kullanılmıştır.

Buğday samanı Adana’ daki lokal satış noktalarından, kenaf ise Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi’ nden temin edilmiş ve kullanılmadan önce parçalayıcıda öğütülmüştür. Kendi yetiştirdiğimiz sorghum bitkisi türü olan Green Go bitkisinin tohumları May Tohumculuk’ tan temin edilmiştir. Sorghum Nisan 2010 tarihinde ekilip Ekim 2010’ da hasat edilmiştir. Sorghum biyokütlesi oda sıcaklığında kurutulup öğütüldükten sonra deneylerde kullanılmıştır.

Katalizör geliştirme çalışmalarında katalizör destek materyali olarak Norit firmasından temin ettiğimiz Norit ELORIT 8028-0 ve Pensilvanya State Üniversitesi’ nden Prof. Dr. F.S. Cannon tarafından geliştirilen aktifliği arttırılmış granül Norit aktif karbon (Superdarco) kullanılmıştır.

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

1. Çeşitli metal tuzları,
2. Aktif karbon, katalizör destek materyali olarak
3. Helyum gazı: Gaz kromatografisinde taşıyıcı gaz olarak
4. Argon gazı: Gaz kromatografisinde taşıyıcı gaz olarak
5. Kuru hava: Gaz kromatografisinde
6. Azot gazı: İndirgeme işlemlerinde
7. Aseton: Deney sonrasında reaktördeki organik maddeleri temizlemek için,
8. Yüksek saflıkta oksijen gazı: TOC (Toplam Organik Karbon) analizlerinde,
9. Potasyum ftalat: TOC analizinde standart olarak,
10. Pt, Pd, Ru (karbon/alümina/aktif karbon), Raney Ni 2400 katalizörleri

11. Diklorometan: Hidroliz çözeltilerinde mevcut organik maddelerin GC-MS analizleri için ekstraksiyon çözücüsü olarak,
12. Na₂SO₄: Ekstrakte işleminden sonra organik fazda kalan suyu tutmak için
13. Fosfotungstik asit: Dehidratasyon/hidrojenasyon deneylerinde asit katalizörü olarak
14. Saf Hidrojen gazı: Hidrojenasyon deneylerinde
15. Hekzan: Ekstraksiyon deneylerinde
16. Tetrahidrofuran: Ekstraksiyon deneylerinde
17. Tetralin: Çözücü olarak

3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

1. Kesintisiz sulu faz reformlama sistemi ekipmanları
2. ISCO 260D model bir SFE pompa sistemi
3. TF55035C-1 model Thermo Scientific Lindberg Blue M Tüp Fırını
4. 500 ml hacimli Parr 4575 model HP/HT
5. 100 ml hacimli Parr 4590 model mikro bench top reaktör
6. 100 ml hacimli paslanmaz çelik Parr 4740 model HT/HP reaktörü
7. Manyetik karıştırıcı
8. Ultrasonik banyo
9. Varian Restek ShinCarbon (100/120 Mesh 2m x 1/16' x 1.0 mm) gaz kromatografisi kolonu
10. Varian Retsek Molecular Sieve (5A 1m x 1/8') Ultimetel gaz kromatografisi kolonu
11. Shimadzu 10VP serisi yüksek performanslı sıvı kromatografisi (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) cihazı
12. Tekmar Dohrmann Apollo 9000 Toplam Organik Karbon Analizörü
13. 0,45 ve 0,22 µm' lik filtre
14. Genel laboratuvar ekipmanları ve teçhizatları (deney tüpü, balon joje, rodajlı balon, mezür, beher, erlen, pipet vb.)
15. Kapaklı viyal (1,5 ml)

16. Blender (Parçalayıcı)
17. Fourier Transform Infrared (FTIR) cihazı
18. Thermo Scientific TRACE ULTRA GC-MS
19. Varian 450-GC model termal iletkenlik dedektörlü (TCD) gaz kromatografisi cihazı
20. Farklı gözenek boyutuna sahip elekler
21. Soxhlet aleti

3.2. Metot

3.2.1. Hidroliz

Lignoselülozik materyallerin hidrolizi subkritik su ($100^{\circ}\text{C} < T < 374,2^{\circ}\text{C}$; P : Suyu sıvı fazda tutacak kadar yüksek/ $217,76 \text{ atm} < P$) ortamında gerçekleştirilmiştir. Lignoselülozik materyaller küçük parçalar halinde parçalayıcıda (blenderda) öğütüldükten sonra 500 mL' lik reaktör (Parr 4575 Model HP/HT) içinde hidroliz edilmiştir. Hidroliz işlemlerinde istenilen basınç CO_2 basılarak sağlanmış ve böylece karbonik asit oluşumuyla daha etkin hidroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Reaktörün sıcaklığı oda sıcaklığından başlayarak istenilen sıcaklığa (250°C) yükseltilmiş ve bu sıcaklığa ulaşıldıktan sonra reaktördeki toplam gaz basıncı 4061 psi olacak şekilde CO_2 gazı basılmıştır. Reaktördeki karışım 1000 rpm hızla karıştırılarak belirli sürede hidroliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney tamamlandıktan sonra reaktör buzlu su içerisine daldırılarak hızlı bir şekilde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Reaktörün suya daldırılması ile tepkimenin sona erdiği kabul edilmiştir. Ekstraksiyon sonrasında süzme işlemi ile katı ve sıvı birbirinden ayrılarak, homojen sıvı çözelti sulu faz reformlama, dehidratasyon/hidrojenasyon deneylerinde kullanılmıştır.

Bu amaçla farklı biyokütleler (sorghum, kenaf, buğday samanı) kullanılarak yapılan hidrolizler sonucu %70' in üzerinde hidroliz verimi elde edilmiştir.

3.2.2. Batch (Kesikli) Tipi Reaktörde Yapılan Deneyler

3.2.2.1. Sulu Faz Reformlama

Hidroliz çözeltilerinin sulu faz reformlama ile gazlaştırılması 100 ml hacimli Parr 4590 model mikro bench reaktörde (Şekil 3.1) yapılmıştır. Reaktör içindeki havanın minimize edilmesi için reaktöre argon gazı basılıp boşaltılmıştır. Gazlaştırma deneyleri 250°C’ de katalizörlü ve katalizörsüz olarak 2 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Deney süresi reaktörün istenen sıcaklığa (250°C) ulaşması anından itibaren başlatılmıştır. 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. Batch (kesikli) tipi reaktör

3.2.2.2. Sulu Faz Reformlama ile Dehidratasyon/Hidrojenasyon Deneyleri

Dehidratasyon/hidrojenasyon deneyleri Şekil 3.1’ de gösterilen reaktörde gerçekleştirilmiştir. Kenaf hidrolizatının sulu fazda dehidratasyon ve hidrojenasyonunun ilk basamağı olan dehidratasyon işlemi için 40 ml hidrolizat

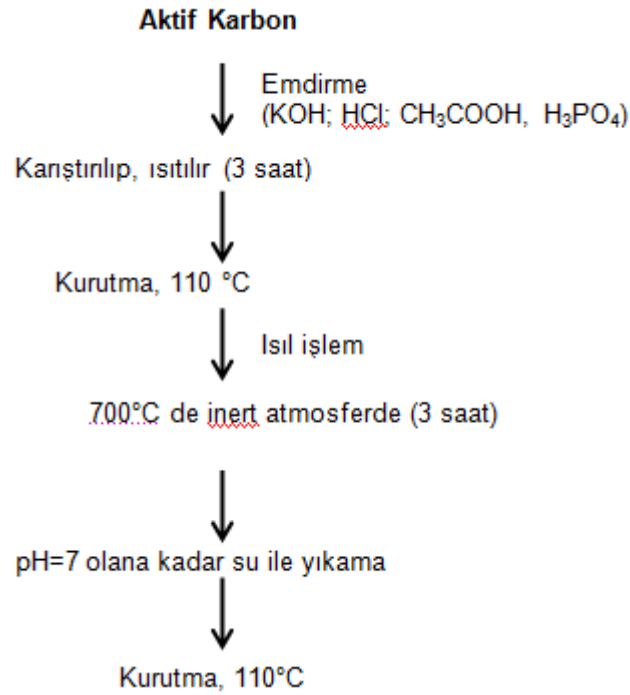
çözeltisi, 30 ml diklorometan ile karıştırılarak 0,15 g heteropoli asit fosfotungstik asit varlığında 160°C’ de 2 saat boyunca ısıtılmıştır. İşlem sonrası çözeltiden organik faz ayrılmış ve sonraki basamakta bu faz kullanılmıştır. İkinci basamak olan aldol kondensasyonu için organik faz üzerine aynı mol oranında aseton (37 ml) eklenmiştir. Baz katalizli aldol kondensasyonu gerçekleştirildiğinden sulu faz olarak %10’ luk NaOH çözeltisinden 10 ml kullanılmıştır. Baz katalizli aldol kondensasyonu 80°C’ de 24 saat gerçekleştirilmiştir. Deney sonrası elde edilen çözeltiden organik faz alınarak (50 ml) üçüncü basamak olan düşük sıcaklıkta hidrojenasyon işlemi uygulanmıştır. Hidrojenasyon basamağı için organik faz üzerine 0,16 g Ru/C (Sigma) katalizörü eklenmiş, 125°C’ de 50 bar H₂ basıncı altında 3 saat işleme devam edilmiştir. Deney sonrası organik fazdan 45 ml alınarak üzerine 0,16 g Pt/Al₂O₃ (Sigma) katalizörü eklenmiş, 260°C’ de 2 saat son basamak olan hidredeoksijenasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Dört basamak sonucunda elde edilen ürünlerin analizi GC-MS ile yapılmıştır.

3.2.3. Katalizör Geliştirme Çalışmaları

3.2.3.1. Aktif Karbonun Kimyasal Ön İşlemi

Ön işlem kimyasalı olarak KOH, HCl, CH₃COOH ve H₃PO₄ çözeltileri kullanılmıştır. Emdirme oranı (aktif karbon:kimyasal ajan=1:3) ve işlem sıcaklığı 700°C olarak çalışılmıştır. Kimyasal ön işlemine ait akış diyagramı Şekil 3.2’ de verilmiştir.

Ön işlem ajanlarından biri olarak kullanılan NH₃ bir gaz olduğundan etkileştirme işlemi farklı bir yol izlenerek uygulanmıştır. Destek materyaline NH₃ gazı 120 ml/dk akış altında gönderilmiş, 500°C ve 800°C sıcaklıklarda 1 saat boyunca muamele edilmiştir.



Şekil 3.2. Aktif karbonun kimyasal ön işlem basamakları

3.2.3.2. İmpregnasyon Yöntemi ile Metal Yüklenmesi

Destek materyallerine metal yüklenmesi işleminde %99' dan daha yüksek saflıktaki Pt metalinin suda çözünebilir tuzu (Platin (IV) klorür (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. İmpregnasyon işleminde, istenen metal tuzu son hacim 20 ml olacak şekilde metanol-su (50:50) veya etilenglikol-su (70:30) kullanılarak çözünmüş ve destek materyali bu çözelti içerisine eklenmiştir. Karışımlar 1 saat karıştırıldıktan sonra üzerine 0,2 M' lık NaBH_4 çözeltisi ilave edilip ısıtılıp karıştırılarak çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Destek materyali üzerine impregne olmuş metal tuzlarını indirgemek için örnekler alümina tüplere konularak tüp fırınında (TF55035C-1 model Thermo Scientific Lindberg Blue M Tube Furnaces) N_2 akışı altında termal yolla (300°C' de) 6 saat boyunca indirgeme işlemi yapılmıştır. İşlem sonunda katalizörler yıkanarak kurutulmuştur.

3.2.3.3. Süperkritik Karbon Dioksit Ortamında Metal Yüklenmesi

Destek materyalleri kese haline getirilmiş filtre kağıdı içerisine konularak yükleme işlemi için organo metal tuzu veya tuzları (platin için PtMe_2COD : dimethyl(1,5-cyclooctadiene)platinum(II)) karıştırıcı manyetik çubuk ile birlikte 100 ml hacimli, paslanmaz çelik Parr 4740 model HT/HP reaktörü içerisine konmuştur. Destek materyali ve metal bileşiği birbirinden paslanmaz çelik bir tel kafes yardımıyla ayrılmıştır. Reaktör ısıtıcı ceket kullanılarak 80°C ' ye ısıtılmış ve ISCO 260D model bir SFE pompa sistemi ile basınçlı sıvı karbondioksit reaktöre gönderilerek 4000 psi basınca çıkılmıştır. Reaktör bu koşullarda 24 saat bırakılmıştır. İşlem sonunda reaktör soğumaya bırakılmış ve ardından basınç tahliye edilmiştir. Reaktörden çıkarılan organo metal tuzu/tuzları yüklenmiş örnekler alümina tüplere konularak tüp fırınında (TF55035C-1 model Thermo Scientific Lindberg Blue M Tube Furnaces) N_2 akışı altında termal yolla (300°C ' de) 6 saat boyunca indirgeme işlemi yapılmıştır. Bir kimyasal indirgeme metodu olan NaBH_4 ile etilenglikol varlığında ve yokluğunda da indirgeme işlemleri yapılmış ve bu işlemin ardından termal ısı ile de indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda elde edilen katalizörler yıkanarak kurutulmuştur.

3.2.4. Kesintisiz Sulu Faz Reformlama Sistemi İçin Yapılan Deneyler

3.2.4.1. Kesintisiz Sistem ile Hidroliz Çözeltilerinin Gazlaştırılması ve Gaz Analizleri

Kesintisiz sulu faz reformlama sistemi olarak Şekil 3.3' de gösterilen sistem kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Kesintisiz sistem (1- Pompa, 2- Isıtıcı, 3- Soğutucu, 4- Regülatör, 5- Rezervuar, 6- Gaz örnekleme)

Hidrolizat çözeltileri katalizörün içinde bulunduğu kolona pompa yardımı ile gönderilmiştir. Katalizör paslanmaz çelikten yapılmış kolonun içerisine doldurularak hazırlanmıştır. Katalizörün bulunduğu kolonun giriş ve çıkış kısmında 15 µm boyutlarında iki adet filtre bulunmaktadır. Kolonun sıcaklığı bir GC fırını ile istenilen sıcaklığa getirilmiştir. Sistem basıncı ise back-pressure regulator ile sabit tutulmuştur. Kolondan çıkan su-gaz karışımı bir soğutucudan geçerek sıvı rezervuarda toplanmış, bu kısımda oluşan gazın hacmi gaz büreti ile ölçülmüştür. Gaz karışımlarının analizi GC ile yapılmıştır. Çalışmada deneysel tasarım yöntemlerinden biri olan cevap yüzeyi metodu (RSM) kullanılmıştır.

3.2.5. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma deneyleri 100 ml hacimli Parr 4590 model mikro bench (Şekil 3.1) reaktörde yapılmıştır. Toplam madde miktarı 2,0 g olacak şekilde biyokütle, hidrolizat ve/veya kalan katı, 100 ml' lik reaktöre yüklendikten sonra çözücü eklendi.

Reaktörün kapağı kapatıldıktan sonra ve reaktör ısıtıcının içerisine yerleştirilmiştir. Reaktörün içerisindeki havanın uzaklaştırılması için reaktöre bir kez 4 MPa (580 psi) Ar bir kez de H₂ basılıp boşaltıldı. Daha sonra reaktöre oda sıcaklığında 50 bar (750 psi) H₂ basılarak sıvılaştırma deneyleri başlatılmıştır. Deney sıcaklığı oda sıcaklığından başlayarak istenen sıcaklığa kadar (250, 300 ve 350 °C) yükseltilmiştir. Deney süresi reaktörün istenen sıcaklığa ulaşması anından itibaren başlatılmıştır. Katalizörün kullanıldığı deneylerde biyokütle ağırlığının %1 olacak şekilde metal bazında katalizör reaktöre ilave edilmiştir ve sıvılaştırma deneyleri 1000 rpm hızda karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. 60 dakikalık tepkime süresi sonunda reaktör su içerisine daldırılarak hızlı bir şekilde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Reaktörün suya daldırılması ile tepkimenin sona erdiği kabul edilmiştir. Gerçekleştirilen sıvılaştırma tepkimeleri sonlandıktan sonra reaktör içerisinde bulunan katı ve sıvı ürünler, daha önceden 105°C’ de etüvde kurutularak daras belirlenmiş bir selüloz kartuş içerisine alınmıştır. Kartuş, bir geri soğutucu altındaki soksolet cihazı içerisine yerleştirilerek sırası ile hekzan ve THF ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işlemleri çözücü rengi açılıncaya kadar devam etmiştir. Hekzanda çözünen kısım yağ, THF’ de çözünen, fakat hekzanda çözünmeyen kısım preasfalten + asfalten (PA+A), THF’ de çözünmeyerek kartuş içerisinde kalan kısım ise katı atık (char) olarak sınıflandırılmıştır.

3.2.6. Gaz Analizleri

Gazlaştırma deneyleri sonucunda oluşan gaz hacimleri gaz büreti ile ölçülmüştür. Gaz karışımlarının kompozisyonları, birinden argon diğerinden helyum taşıyıcı gazların geçtiği iki kanallı ve iki termal iletkenlik dedektörlü Varian-450 Gaz kromatograf ile belirlenmiştir. Hidrojen dışındaki gazların (C1-C5) saptandığı kanalda Shincarbon 100/120 mesh 2m×1/16” ×1mm kolon; hidrojen kanalında ise MolSieve 5A 1m×1/8” Ultimet 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 $1,8 \pm 0,036$ asetilen, $4,0 \pm 0,08$ etilen, $3,9 \pm 0,078$ etan, $4,9 \pm 0,098$ metan, $16,0 \pm 0,32$ karbonmonoksit, $22,0 \pm 0,44$ karbondioksit ve balans sağlayacak miktarda hidrojen ($47,4 \pm 0,474$) bulunan gaz karışımı kullanılmıştır.

Ayrıca bazı gaz analizleri ThermoFinnigan TRACE GC cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu tek kanallı GC' de taşıyıcı gaz olarak argon (Ar) gazı kullanılmıştır. Analizlerde Supelco marka Carboxen 1010 Plot Fused Silika kapiler kolon (30 m uzunluk, 0,32 mm iç çap) kullanılmıştır. Bütün enjeksiyonlarda 10 µL gaz örneği kullanılmıştır. Gaz analizlerinde uygulanan sıcaklık programı; 40°C' de 3 dk bekleme, 230°C' ye kadar 20°C/dk hızla artış ve bu sıcaklıkta 10 dk bekleme şeklinde 22,5 dk süren bir analiz uygulanmıştır. Analize başlamadan önce cihazın inlet sıcaklığı 150°C, split akış hızı 12 ml/dk ve split oranı 3' e ayarlanmıştır. Dedektör blok ve transfer sıcaklıkları 230°C, filament sıcaklığı 370°C' ye ayarlanmıştır. Make up ve referans gazlarının akış hızları sırasıyla 11 ml/dk ve 15 ml/dk sabit tutulmuştur.

3.2.7. HPLC Analizleri

Hidrojenasyon deneylerinde hidrojenasyon öncesi ve sonrası elde edilen çözelti süzülerek katalizöründen arındırılmış ve filtrelenerek şeker alkollerini tayini için HPLC' de analiz edilmiştir. Bu analiz Phenomenex RPM-Monosaccharide Pb⁺2 (8%) (300 mm x 7,8 mm) kolonu kullanılarak analitik modda, refraktif indeks (Shimadzu RID-10A) dedektör ile yapılmıştır. Kullanılan standartlar (sorbitol, mannitol, ksilitol, galaktiol, izoeritrol, gliserol, arabitol, ribitol)' dür.

3.2.8. FT-IR Analizleri

Numunelerin infrared analizleri Spectrum RXI FT-IR (Fourier Transformed Infrared, Perkin Elmer) spektroskopi sistemi kullanılarak 400-4000 cm⁻¹ aralığında infrared spektrumları alınarak gerçekleştirilmiştir. Katı haldeki 1 mg numune yaklaşık 100 mg potasyum bromür (KBr) ile havanda iyice karıştırılmış ve 10000-

15000 psi' lik basınç uygulanarak saydam bir disk haline getirilmiştir. KBr referans alınarak her bir örneğin infrared spektrumları alınmıştır. Ayrıca bazı örneklerin FT-IR analizi Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR Spectrometer cihazı ile 650-4000 cm^{-1} tarama aralığında ATR (attenuated total reflectance) tekniği ile yapılmıştır.

3.2.9. Yüzey Analizleri

Hazırlanan katalizörlerin taramalı elektron mikroskop (SEM) ile görüntüleri alınarak yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. SEM analizleri Leo-Evo 40 scanning electron microscope cihazı ile İnönü Üniversitesi Araştırma Merkez Laboratuvarı' nda yapılmıştır. Destek materyaline metal yüklenmesine ilişkin X-Ray Diffraction (XRD) analizleri de yine İnönü Üniversitesi' de dalga boyu 1,54056 Å olan Cu/K α 1 radyasyonlu Rigaku RadB-DMAX II X-Işını Difraktometresi ile 0,02/6($^{\circ}$ /dk) tarama hızında ve $2\theta = 5-90^{\circ}$ aralığında tarama yapılarak elde edilmiştir.

BET analizleri azot adsorpsiyon/desorpsiyon tekniği kullanılarak Quantachrome Corporation, Autosorb-6 yüzey karakterizasyon (BET) cihazı ile UNIDO-ICHET kurumlarında yapılmıştır. TEM analizleri JEOL 2100 LaB6 HRTEM transmission electron microscope cihazı ile TÜBİTAK MAM' da yaptırılmıştır.

3.2.10. ICP Analizleri

Hazırlanan katalizörlerin ICP analizi Perkin Elmer Optima 7000 DV cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ICP örnek hazırlanmasında, katalizör destek materyalini uzaklaştırmak için numuneden 0,02 g alınarak 4 saat boyunca 500 $^{\circ}$ C de yakılmıştır. Üzerine 1:1 HCl:HNO₃ çözeltisinden 20 ml eklenerek yaklaşık 90 $^{\circ}$ C sıcaklıkta geri soğutucu altında 4 saat karıştırılmış ve böylece Pt' nin çözeltiye geçmesi sağlanmaya çalışılmıştır. İşlem sonunda alınan örnekler tüplere aktararak ICP analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.2.11. GC/MS Analizleri

Gerçekleştirilen deneyler sonrasında oluşan ürün kompozisyonu GC/MS analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Analizler Thermo Finnigan GC-MS ile Thermo TR-5MS kapiler kolon (60 m x 0.25 mm ID x 0.25 µm) kullanılarak yapılmıştır. GC-MS analiz şartları şu şekilde oluşturulmuştur: 40 °C’ de 5 dk bekleyip 5 °C/dk artış ile 280 °C’ ye yükselme ve bu sıcaklıkta 10 dk bekleme şeklinde belirlenmiştir. “ Solvent delay” 11 dakika ve inlet sıcaklığı 240 °C’ dir. Enjeksiyonlar 1 µl numune miktarda splitless olarak gerçekleştirilmiştir. Yapı tanımlamalarında NIST “ mass spectral library” kullanılmıştır.

Tetralin kullanılarak yapılan deneyler sonucunda oluşan sıvı ürün analizi için GC-MS analiz şartları ise tetralin pikini görmemek için tetralin öncesi; 60 °C’ de 5 dk bekleyip 5 °C/dk ile 135 °C’ ye yükselme ve bu sıcaklıkta 1 dk bekleme şeklinde, 21 dk’ ık bir analiz; tetralin sonrası ise 60 °C’ de 5 dk bekleyip 5 °C/dk ile 280 °C’ ye yükselme ve bu sıcaklıkta 10 dk bekleme şeklinde, 59 dk’ ık analiz şeklindedir.

3.2.12. Elementel Analiz

Kullanılan materyallerin ve hazırlanan katalizörlerin CHN analizleri Thermo Scientific Flash 2000 Organic Elemental Analyzer (CHNS Analyzer) cihazı ile belirlenmiştir. Bazı CHN analizleri TÜBİTAK MAM’ da ve İnönü Üniversitesi’ nde bulunan Leco CHNS-932 ile yapılmıştır.

3.2.13. TOC Analizleri

Gerçekleştirilen tüm deneylerden önce ve sonra kullanılan sulu çözeltiler 0,2 µm naylon filtrelerden geçirildikten sonra toplam organik karbon (TOC) içerikleri Tekmar-Dohrmann Apollo 9000 karbon analizörü kullanılarak saptanmıştır.

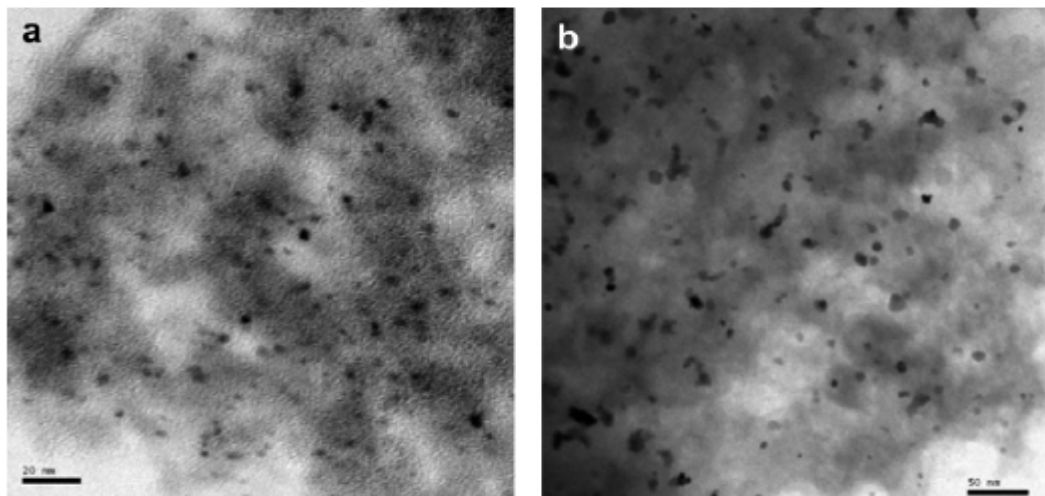
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Katalizör Geliştirme Çalışmaları ve Hazırlanan Katalizörlerin Gazlaştırma Etkinliklerinin İncelenmesi

4.1.1. Aktif Karbon Destekli Pt Katalizörler

4.1.1.1. Metal Yükleme Metodunun Etkisi

Aktif karbon destekli platin katalizörleri geliştirmek için iki farklı yöntem kullanılmıştır: süperkritik karbondioksit (ScCO_2) ortamında organo platin tuzunun aktif karbona yüklenmesi ve ardından platinin indirgenmesi; diğeri ise platinin suda çözünen bir tuzunun impregnasyonla (IMP) aktif karbon üzerine yüklenmesi ve ardından platinin indirgenmesi. Hazırlanan katalizörlerin TEM görüntüleri ScCO_2 yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin metal boyutunun IMP yöntemi ile hazırlanan katalizörlere göre daha küçük boyutta olduğunu göstermiştir (Şekil 4.1). İmpregnasyon yöntemiyle hazırlanan katalizörlerde Pt metalleri destek materyali üzerine ara ara yığınlar halinde ve birbiri üzerine birikerek yüklenmiştir. Ayrıca ScCO_2 yöntemiyle yüklenen Pt metalinin aktif karbon üzerindeki dağılımı IMP yöntemine göre daha iyi olmuştur.

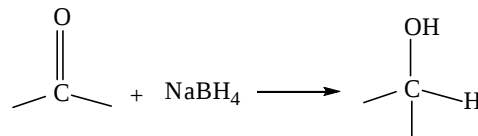


Şekil 4.1. Aktif karbon üzerine yüklenmiş Pt (a) ScCO_2 yöntemi ile, partikül boyutu: 3.49 ± 0.89 nm ve (b) IMP yöntemi ile partikül boyutu: 11.52 ± 4.26 .

4.1.1.2. İndirgeme Metodunun Etkisi

Platinin aktif karbon destek materyali üzerine indirgeme metodunun katalizörün aktivitesini nasıl değiştirdiği incelenmiştir. Farklı indirgeme metodlarıyla hazırlanan katalizörlerin glukoz çözeltisinin sulu faz reformlama (Aqueous-phase reforming, APR) yöntemiyle gazlaştırılmasındaki hidrojen üretimi ve seçiciliği açısından aktiviteleri Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Yüklenen platin metalinin indirgenmesinde önce NaBH_4 , ardından ısıtma işlemi uygulanması katalizörün aktivitesini önemli derecede arttırmıştır. Isıtma işlemi muamelesi karbon yüzeyinde bulunan özellikle asidik gruplardan oluşan hidrofilik fonksiyonel grupların indirgenmesine neden olmakta ve böylece yüzeyin hidrofobikliğini arttırmaktadır (Shen ve ark., 2008; Menendez, 1996). Isıtma işlemi H_2 gazı ile birlikte yapılırsa kristal kenarlarda bulunan aktif bölgelerin deaktivasyonu sonucu (örneğin kararlı C-H bağlarının oluşumu) karbon yüzeyi etkili bir şekilde stabilize olmaktadır (Shen ve ark., 2008). Platinin indirgenmesi prosesinde NaBH_4 kullanılması karbon katalizör destek materyali üzerinde artık hidroksil fonksiyonel gruplarının oluşumuna neden olmaktadır (Cao ve ark., 2005). NaBH_4 konsantrasyonuna bağlı olarak aktif karbon yüzeyindeki karbonil grupları önce C-O bağlarına dönüşürken (hidroksil grupları) bazı karbonil grupları yüzeyden tamamen uzaklaştırılabilmektedir. Çok yüksek NaBH_4 konsantrasyonlarında hemen hemen tüm karbonil grupları uzaklaşırken C-O bağları da kısmen indirgenebilmektedir (Shin ve ark., 2009). Karbonil grubunun NaBH_4 ile indirgenmesi aşağıdaki reaksiyonda gösterilmiştir:



Şekil 4.2. Karbonil grubunun NaBH_4 ile indirgenmesi

Süperkritik ortamda aktif karbon üzerine Pt organo tuzu yüklendikten sonra sadece termal indirgeme uygulanarak hazırlanan Pt katalizörleri (ScCO_2 -Pt-T) impregnasyon ile hazırlanıp aynı indirgeme yönteminin uygulandığı katalizörlerden

(IMP-Pt-T) daha iyi aktivite göstermiştir. Ancak impregnasyon yöntemi ile metal tuzunun yüklenmesinin ardından önce NaBH_4 ve ardından termal indirgeme uygulanarak hazırlanmış Pt katalizörleri (IMP-Pt- NaBH_4 +T) hidrojen üretimi için en iyi aktiviteyi göstermiştir.

Çizelge 4.1. Aktif karbon üzerine farklı Pt yükleme ve indirgeme metotlarının uygulanması ile hazırlanan katalizörlerinin aktivitelerinin karşılaştırılması

^a Katalizörler	Oluşan gaz hacmi (ml)	Gaz Bileşimi (%mol)					^b mol H_2 /g katalizör
		H_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_6	
IMP-Pt-T	110±9	29,8±2,1	0,8±0,3	61,3±1,5	5,7±0,3	2,4±0,1	0,001
IMP-Pt- NaBH_4 +T	364±10	53,9±1,1	0,1±0,0	39,0±1,1	3,7±0,1	3,3±0,1	0,067
ScCO_2 -Pt-T	167±8	40,0±0,4	0,6±0,7	48,1±0,1	8,3±0,3	3,0±0,1	0,023
ScCO_2 -Pt- NaBH_4 +T	226±9	49,9±2,9	0,1±0,0	40,2±3,7	5,7±0,4	4,1±0,4	0,038

^a IMP-Pt-T: İmpregnasyon yöntemi ile Pt yüklenmiş ve termal indirgeme yapılmış katalizör. IMP-Pt- NaBH_4 +T: İmpregnasyon yöntemi ile Pt yüklenmiş, önce NaBH_4 sonra termal indirgeme uygulanarak hazırlanan katalizör. ScCO_2 -Pt-T: Süperkritik karbondioksit yöntemi ile Pt yüklenmiş ve termal indirgeme uygulanmış katalizör. ScCO_2 -Pt- NaBH_4 +T: Süperkritik karbondioksit yöntemi ile Pt yüklenmiş, önce NaBH_4 sonra termal indirgeme uygulanarak hazırlanan katalizör.

^b İdeal gaz denklemine göre hesaplanmıştır: $n_{\text{toplam}} = PV/RT$. $P=1$ atm, $T=300$ K, V = oluşan gaz hacmi (L). $n_{\text{hidrojen}} = n_{\text{toplam}} \times \text{hidrojen kompozisyonu}/100$. Hesaplamalar tüm katalizör (metal+destek) baz alınarak yapılmıştır (0,12 g).

ScCO_2 -Pt- NaBH_4 +T katalizörünün, IMP-Pt- NaBH_4 +T katalizörüne göre daha düşük aktivite göstermesinin sebebi bir miktar Pt metalinin aktif karbon destek materyalinin dar gözeneklerine yüklenmesinden dolayıdır. Bu durumda organik substrat bu dar gözeneklere giremediğinden buradaki Pt partikülleriyle etkileşememektedir. ICP sonuçları her iki yöntemde hemen hemen aynı miktarda platinin destek materyaline yüklendiğini göstermiştir. Örneğin, IMP-Pt- NaBH_4 +T katalizörü için ICP’ de $7,5 \pm 1,3$ Pt saptanırken bu değer ScCO_2 -Pt- NaBH_4 +T için $7,7 \pm 1,8$ olarak belirlenmiştir.

4.1.1.3. Kimyasal Ön İşlemin Etkisi

Literatürden bilindiği üzere aktif karbonun yüzey kimyası ve gözenekliliği katalizör olarak kullanıldığı birçok reaksiyonda aktiviteyi oldukça etkilemektedir (Okhlopko ve ark., 2000; Aksoylu ve ark., 2001). Kimyasal etkileşimle aktif karbon yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel gruplar oluşturulurken aynı zamanda gözeneklilik arttırılabilmektedir (Rodriguez-Reinoso, 1998).

Çalışmamızda Norit aktif karbon katalizör destek materyalini kuvvetli bir asit (HCl), zayıf bir asit (CH_3COOH ve H_3PO_4), kuvvetli bir baz (KOH) ve zayıf bir baz (NH_3) ile etkileştirerek bu ön işlem sonucunda elde edilen aktif karbondan hazırlanan katalizörlerin aktivitelerini karşılaştırdık.

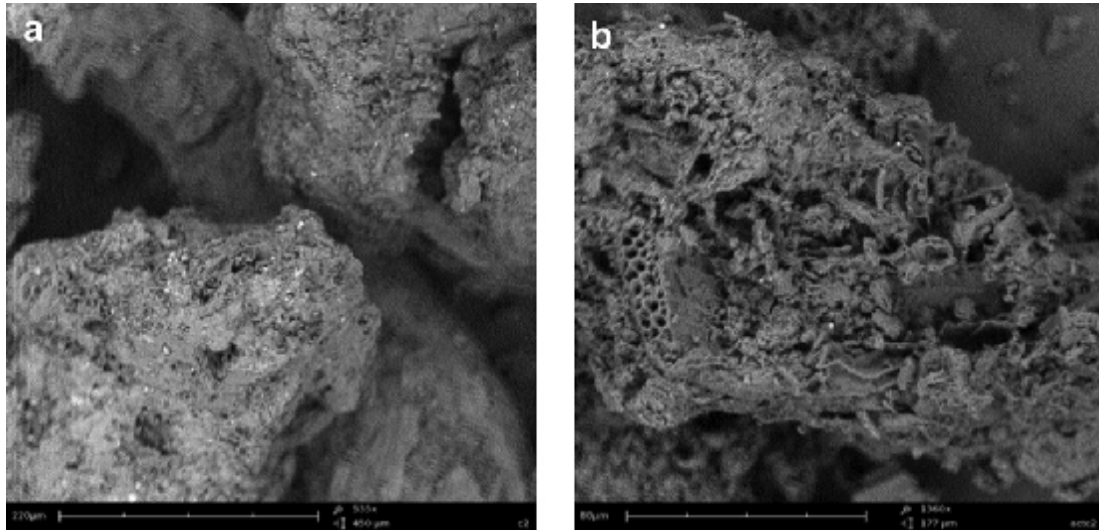
4.1.1.3.(1). Kimyasal Ön İşlem Uygulanmış Aktif Karbon Örneklerinin Karakterizasyonu

Kimyasal ön işlem sonucunda aktif karbon yüzeyinde meydana gelen fiziksel değişimler Çizelge 4.2' de verilmiştir. KOH, HCl ve CH_3COOH ile etkileştirilmiş aktif karbon örneklerinin toplam yüzey alanı orijinal (kimyasal ön işlem uygulanmamış) aktif karbona göre artış göstermiş ve bu artış KOH ile etkileştirilmiş numunede en fazla olmuştur. Toplam gözenek hacmi de KOH ile etkileşme sonucunda artmıştır. Ancak, H_3PO_4 ile etkileşim toplam yüzey alanında ve toplam gözenek hacminde diğer kimyasal ajanlara göre oldukça belirgin bir azalmaya neden olmuştur. Ortalama gözenek boyutunun tüm aktif karbon numunelerinde benzer olduğu gözlenmiştir.

KOH ile kimyasal ön işlem öncesi ve sonrası aktif karbon materyalinin yüzeyinde meydana gelen gözeneklilik artışı SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir (Şekil 4.3).

Çizelge 4.2. Orijinal ve kimyasal ön işlem görmüş aktif karbonun fiziksel özellikleri

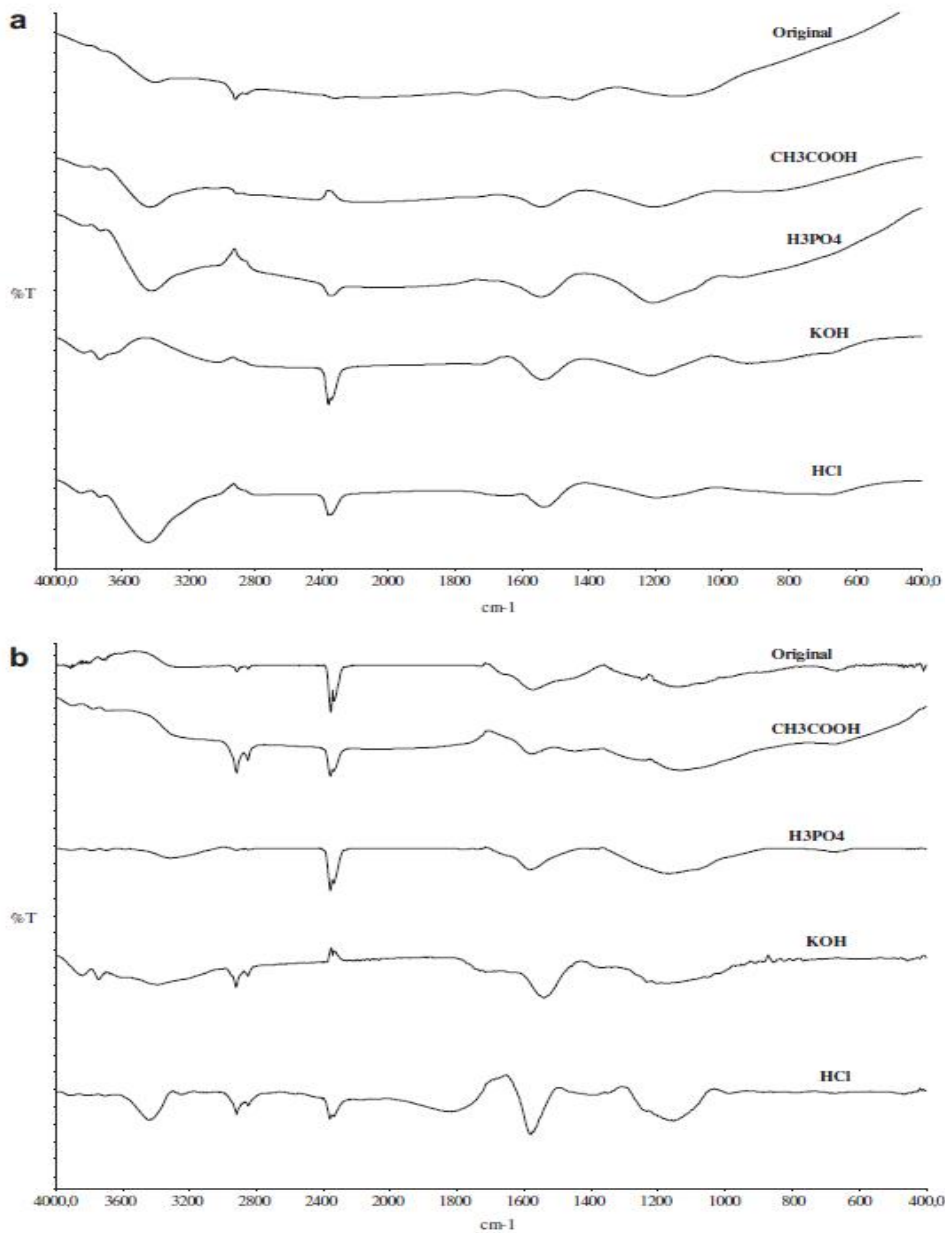
Özellikler	Orijinal	KOH	HCl	CH ₃ COOH	H ₃ PO ₄
Toplam yüzey alanı, B.E.T, m ² /g	618	921	721	670	442
Toplam gözenek hacmi, cm ³ /g	0,30	0,46	0,35	0,33	0,21
Ortalama gözenek boyutu (nm)	0,98	0,99	0,98	0,98	0,96



Şekil 4.3. Aktif Karbon örneklerinin SEM görüntüleri (a) orijinal, (b) KOH ile ön işlem görmüş aktif karbon

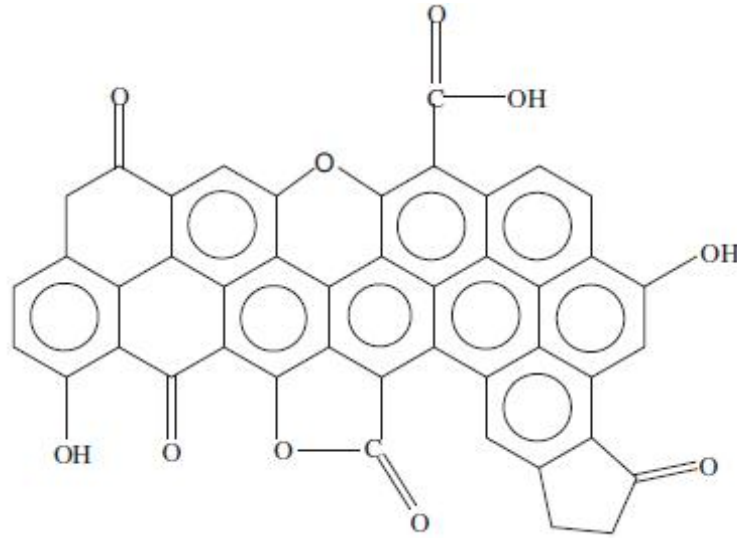
Kimyasal ön işlem sonucunda aktif karbon numunelerinin yüzeyinde oluşan fonksiyonel grupların varlığı FT-IR spektrumları alınarak incelenmiştir (Şekil 4.2). FT-IR spektrumları Pt metali yüklenmeden (Şekil 4.2a) ve Pt metali yüklendikten sonra (Şekil 4.2b) alınmıştır. Spektrumlarda 1200-1000 cm⁻¹ civarında gözlenen bantlar karboksilik asit, alkol, fenol ve esterlerdeki C-O bağı ile ilişkilendirilebilir (Guo ve ark., 2007; Puizy ve ark., 2002). 1600 cm⁻¹ bölgesindeki pikler literatürdeki çalışmalarda da benzer olmuş ancak ne olduğu tam olarak belirlenememekle birlikte aromatik halkanın konjuge karbonil grubuna (C=O) ait gerilimlerden kaynaklandığı düşünülebilir (Zawadzki, 1989). 2920 cm⁻¹ civarındaki pikler (Şekil 4.2b) alkil

gruplarındaki C-H gerilmelerine aittir (Puizy ve ark., 2002). 3450 cm^{-1} civarında gözlenen pik yüzeydeki hidroksilik gruplarının O-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.4a). Bu pikin şiddeti Pt metali yüklendikten sonra kısmen ya da tamamen kaybolmaktadır. HCl ile aktive edilmiş aktif karbon örneğinde Pt metali yüklenmesinden sonra O-H piki düşük şiddetlerde de olsa görülmektedir (Şekil 4.4b).



Şekil 4.4. Kimyasal ön işlem uygulanmış aktif karbon örneklerinin FT-IR spektrumları (a) Pt metali yüklenmeden (b) Pt metali yükledikten sonra

Şekil 4.5. kimyasal ön işlem sonrası aktif karbon üzerinde olabilecek karboksil, karbonil, kinon, hidroksil ve lakton gibi olası oksijenli grupları göstermektedir.



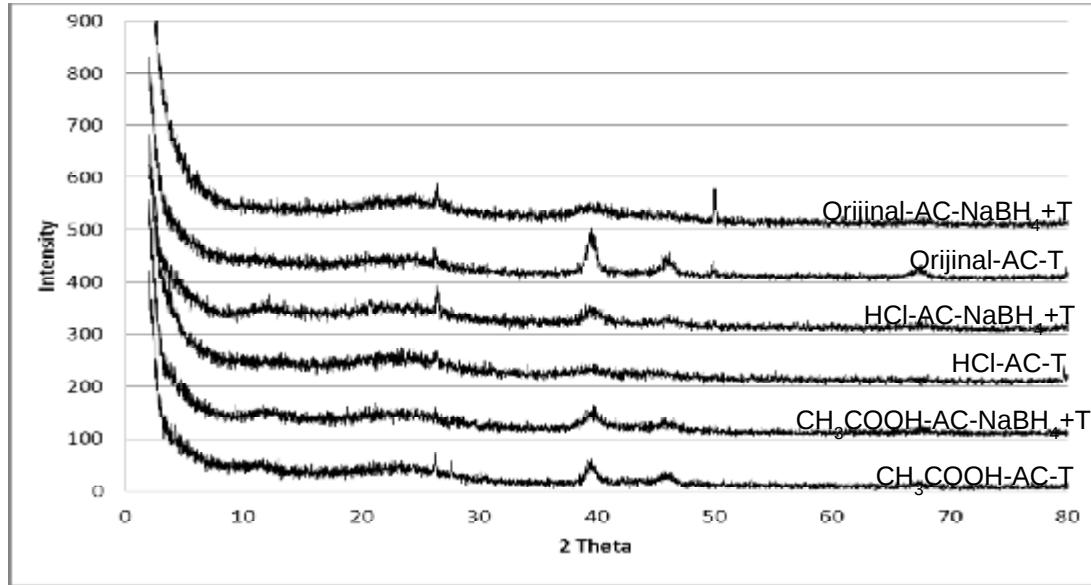
Şekil 4.5. Aktif karbon yapısında bulunan oksijenli fonksiyonel gruplar

4.1.1.3.(2). Kimyasal Ön İşlem Görmüş Aktif Karbonların XRD Analizleri ve Elementel Kompozisyonları

Kimyasal ön işlem uygulanmış destek materyaline platin yüklenmesine ilişkin XRD spektrumu Şekil 4.6’ da verilmiştir. XRD spektrumunda fcc Pt (face centered cubic platinum) $2\theta = \sim 40^\circ$ (111), $\sim 46^\circ$ (200), $\sim 68^\circ$ (220), $\sim 81^\circ$ (311) ve $\sim 86^\circ$ (222) civarındaki pikler ile karakterize edilir ve bu pikler metalik Pt varlığını kanıtlar (Li ve ark., 2003). Şekil 4.4’ de görülen spektrumda $2\theta = \sim 40^\circ$ civarındaki pik fcc Pt nin (111) düzlemine ait olan ve destek materyali üzerinde Pt varlığını kanıtlayan piktir.

Bazı katalizör desteklerinde önemli pikler gözlenememiştir. Piklerin kaybolması $\text{NaBH}_4 + \text{T}$ indirgeme yapılan örneklerde anlamlıdır. Destek materyaline adsorblanan platin tuzunun indirgenme yönteminin de katalizörün etkinliğini önemli derecede etkilediği gözlenmiştir. XRD sonuçları da bu gözlemi doğrulamaktadır. Sonuçlara göre ardışık olarak önce NaBH_4 ardından termal işlem kullanılarak yapılan indirgeme prosesleri, sadece termal indirgeme ile elde edilen katalizörlerden daha iyi sonuçlar vermiştir. Platinin boyutu Scherrer bağıntısı kullanılarak hesaplanmış ve 10-

13 nm değerlerinde olduğu bulunmuştur (Yuan ve ark., 2006). Pt partikülleri tüm destek materyallerinde çok küçük olduğundan katalizörün aktivitesi ile Pt partikül boyutu arasında önemli bir korelasyon gözlenmemiştir.



Şekil 4.6. Katalizörlerin XRD spektrumları

Çizelge 4.3 aktif karbon ve kimyasal ön işlem uygulanmış aktif karbonların üzerine Pt yüklenmeden ve yüklendikten sonraki elementel kompozisyonunu göstermektedir. Tüm örneklerin karbon bileşimi Pt metali yüklendikten sonra azalmış ya da değişmemiştir. Hidroklorik asitte oksijen grubu olmadığı için kimyasal ön işlem sonrası aktif karbon yüzeyinde en az oksijen bileşimi ve dolayısıyla en fazla karbon bileşimi bu numunede gözlenmiştir. Pt yüklendikten sonra, HCl ile muamele edilmiş aktif karbon ve işlem görmemiş aktif karbonun karbon ve oksijen bileşimi neredeyse aynıdır ve daha ilerideki bölümlerde değinileceği gibi bu katalizörler hidrojen zengin gaz üretiminde en etkili katalizörler olmuştur.

Çizelge 4.3. Orijinal ve kimyasal ön işlem görmüş aktif karbonların Pt yükleme öncesi ve sonrası elementel analizleri (%)

Örnekler	C	H	N	O*
<u>Pt yüklemmeden önce</u>				
Orijinal	68,73	0,84	0,00	30,43
H ₃ PO ₄	69,36	1,64	0,22	28,78
CH ₃ COOH	67,74	0,88	0,09	31,29
HCl	82,94	1,39	0,11	15,56
KOH	65,01	1,92	0,45	32,62
<u>Pt yükledikten sonra</u>				
IMP-Pt-NaBH ₄ +T-orijinal	69,23	1,85	0,17	28,75
IMP-Pt-NaBH ₄ +T-H ₃ PO ₄	63,68	1,85	0,20	34,27
IMP-Pt-NaBH ₄ +T-CH ₃ COOH	64,93	1,91	0,16	33,00
IMP-Pt-NaBH ₄ +T-HCl	69,29	2,03	0,21	28,47
IMP-Pt-NaBH ₄ +T-KOH	64,59	2,24	0,32	32,85

*Oksijen içeriği farktan hesaplanmıştır.

4.1.1.3.(3). Kimyasal Ön İşlem Uygulanmış Aktif Karbonlar Kullanılarak Hazırlanan Katalizörlerin Aktivitelerinin Karşılaştırılması

Hazırlanan kimyasal ön işlem görmüş aktif karbon destekli Pt katalizörlerinin glukozdan hidrojen oluşturma aktivitesi ve seçiciliği oldukça farklılık göstermiştir (Çizelge 4.2). En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon destekli katalizör (ön işlem ajanı: KOH), süperkritik karbondioksit ortamında hazırlanan tüm katalizörler arasında en düşük hidrojen verimine sahiptir (0,004 mol H₂/g katalizör). H₃PO₄, CH₃COOH, HCl ile muamele görmüş aktif karbonlu katalizörlerin hidrojen verimi sırasıyla 0,011, 0,014 ve 0,012 mol H₂/g katalizördür.

Asitler, fenoller, eterler ya da esterlerde bulunan O-H, C=O ve C-O bağlarına ek olarak fosforik asit ile işlem görmüş aktif karbondaki fosfat ve polifosfat gibi fosfor içeren yapılar da bulunabilmektedir. Bu yapısal farklılıklar katalizör aktivitesini oldukça etkilemektedir. HCl ile işlem görmüş aktif karbon dışında impregnasyon yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörlerin hidrojen üretim aktivitesi ve seçiciliği

ScCO₂ yöntemine göre oldukça azalmaktadır (Çizelge 4.4). HCl ile işlem görmüş aktif karbon destek materyali kullanılarak hazırlanan Pt katalizörünün aktivitesi her iki yükleme metodu için benzer sonuçlar vermiştir (0,012 mol H₂/g).

Çizelge 4.4. Hidrojen gazı üretimi için farklı kimyasal ajanlarla ön işlem görmüş aktif karbonlara termal indirgeme metodu uygulanarak hazırlanan katalizörlerin aktivitelerinin karşılaştırılması

^a Katalizörler	Oluşan gaz hacmi (ml)	Gaz Bileşimi (%mol)					mol H ₂ /g katalizör
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	
ScCO ₂ -Pt-T-H ₃ PO ₄	123 ±5	26,2 ±8,7	1,2 ±1,4	64,5 ±10,0	4,9 ±2,1	3,2 ±0,8	0,011
ScCO ₂ -Pt-T-CH ₃ COOH	122 ±4	33,3 ±4,2	3,8 ±4,2	54,5 ±0,7	6,2 ±0,3	2,2 ±0,5	0,014
ScCO ₂ -Pt-T-HCl	103 ±5	34,0 ±2,9	3,4 ±4,0	55,6 ±2,1	4,7 ±1,3	2,4 ±0,3	0,012
ScCO ₂ -Pt-T-KOH	84 ±7	15,4 ±0,5	1,6 ±0,9	72,9 ±2,3	6,6 ±2,7	3,5 ±0,5	0,004
IMP-Pt-T-H ₃ PO ₄	65 ±4	8,5 ±2,1	1,0 ±1,4	85,3 ±2,8	3,2 ±0,2	2,0 ±0,4	0,002
IMP-Pt-T-CH ₃ COOH	77 ±7	18,4 ±0,4	-	73,1 ±0,7	6,1 ±0,3	2,4 ±0,1	0,005
IMP-Pt-T-HCl	117 ±10	29,1 ±12,3	1,6 ±1,9	61,1 ±12,9	5,4 ±1,2	2,9 ±0,8	0,012
IMP-Pt-T-KOH	54 ±5	7,9 ±0,9	-	85,5 ±0,1	4,7 ±0,4	1,9 ±0,5	0,001

İmpregnasyon yöntemi ile yükleme yapıp ve ardışık indirgeme uygulanarak hazırlanan katalizörlerin gazlaştırma aktiviteleri Çizelge 4.5' te verilmiştir. CH_3COOH ve HCl ile ön işlem görmüş aktif karbon destek materyali kullanılarak hazırlanan katalizörlerin aktiviteleri sadece termal indirgeme uygulanmış katalizörlere göre artış göstermiştir. Yapılan çalışmalar CH_3COOH ile etkileştirilmiş karbonun daha mikropor bir yüzeyi olduğunu, daha dar Pt partikül büyüklüğü dağılımı gösterdiğini ve yüzeyinde yeterli karbonil fonksiyonel gruplarının olduğunu göstermiştir (Ye ve ark., 2009). Bazı araştırmacılar karbon yüzeyinde karboksilik gruplarının artması ile PtCl_6^{2-} bileşiğinin kuvvetli adsorpsiyonun da arttığını ve bu nedenle Pt yüklenmesinin daha etkin olduğunu belirtmişlerdir (Yu ve ark., 2007; Rodriguez-Reinoso, 1998). Çalışmamızda CH_3COOH ile muamele edilmiş aktif karbon destek materyali kullanılarak hazırlanan katalizörler KOH ve H_3PO_4 ile karşılaştırıldığında daha yüksek katalitik performans göstermiştir. Diğer taraftan, HCl ile ön işlem görmüş aktif karbonlarla hazırlanan katalizörler diğer kimyasallarla ön işlem görmüş aktif karbon destekli katalizörlere göre en yüksek aktiviteye sahiptir. Ancak, hidrojen üretiminde işlem görmemiş aktif karbon kimyasal ön işlem görmüş aktif karbonlarla hazırlanan katalizörlere göre daha iyi aktivite göstermiştir. HCl ile kimyasal işlem sonrası karbon yüzeyinde kimyasal bağlı klor kalmakta bu da karbonun mikropor hacmini ve genişliğini azalmaktadır (Moreno-Castilla ve ark., 1998). Bu durum hazırlanan katalizörün aktivitesini de etkilemektedir. Çizelge 4.5' te görüldüğü üzere impregnasyon yönteminde etilen glikol kullanımı kimyasal ön işlem görmüş aktif karbonlarla hazırlanan katalizörlerin aktivitelerini azaltmış ya da önemli bir değişikliğe neden olmamıştır.

Çizelge 4.5. Hidrojen gazı üretimi için farklı kimyasal ajanlarla muamele edilmiş aktif karbonlara ardışık indirgeme metodları uygulanarak hazırlanan katalizörlerin aktivitelerinin karşılaştırılması

^a Katalizörler	Oluşan gaz hacmi (ml)	Gaz Bileşimi (%mol)					mol H ₂ /g katalizör
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	
IMP-Pt-NaBH ₄ +T-H ₃ PO ₄	95±8,0	34,8 ±6,0	3,0 ±0,1	55,3 ±7,8	4,0 ±0,5	2,6 ±1,3	0,012
IMP-Pt-NaBH ₄ +T-CH ₃ COOH	280±10	48,5 ±0,6	0,2 ±0,0	43,1 ±0,6	4,7 ±0,0	3,5 ±0,1	0,046
IMP-Pt-NaBH ₄ +T-HCl	315±8	52,4 ±2,3	0,1 ±0,0	38,8 ±3,5	5,3 ±1,8	3,4 ±0,6	0,056
IMP-Pt-NaBH ₄ +T-KOH	78±2,8	23,3 ±4,2	1,3 ±0,9	68,2 ±2,4	5,1 ±1,8	2,1 ±0,8	0,006
IMP-Pt-EG-NaBH ₄ +T-H ₃ PO ₄	55±7,6	35,1 ±5,1	1,9 ±1,6	57,6 ±4,9	3,7 ±1,3	1,7 ±1,6	0,007
IMP-Pt-EG-NaBH ₄ +T-CH ₃ COOH	275±9	50,8 ±1,8	-	40,3 ±2,6	5,5 ±1,4	3,4 ±0,6	0,047
IMP-Pt-EG-NaBH ₄ +T-HCl	293±9	49,5 ±0,8	0,2 ±0,1	42,0 ±0,7	4,7 ±1,4	3,6 ±0,0	0,049
IMP-Pt-EG-NaBH ₄ +T-KOH	79±8,8	21,5 ±8,3	1,3 ±1,2	70,3 ±10,5	5,0 ±1,8	1,9 ±1,1	0,006

4.1.1.4. Aktif Karbon Destek Materyalinin Ön İşleminde Amonyak Kullanılması

Zayıf bir baz NH_3 ile yapılan ön işlem metodu diğer kimyasallardan farklı bir metotla uygulandığından bu bölüm diğerlerinden ayrı tartışılmıştır. Destek materyaline NH_3 gazı 120 ml/dk akış hızı altında 500°C ve 800°C sıcaklıklarda ısıtılarak yapılmıştır. İşlem sonrası elde edilen modifiye aktif karbonun karakteristik özellikleri Çizelge 4.6' te verilmiştir.

Çizelge 4.6. NH_3 ile muamele edilmiş aktif karbonun karakteristik özelliklerinin karşılaştırılması

Özellikler	Orijinal (Elorit)	NH_3 - 500°C	NH_3 - 800°C
Toplam yüzey alanı, B.E.T, m^2/g	612	767	701
Toplam gözenek hacmi cm^3/g	0,30	0,37	0,34
Ortalama gözenek boyutu (nm)	0,98	0,99	0,98

Aktif karbon materyali amonyak ile muamele edildiğinde orijinal durumuna göre yüzey alanında (B.E.T) bir artış görülmüştür. 800°C ' de yapılan işlem sonrası BET yüzey alanında 500°C ' ye göre azalma olmuştur. Aynı korelasyon toplam gözenek hacminde de gözlenirken ortalama gözenek boyutunda belirgin bir değişim gözlenmemiştir.

Çizelge 4.7' de işlem öncesi ve sonrası aktif karbonlara ait elementel analiz sonuçları verilmiştir.

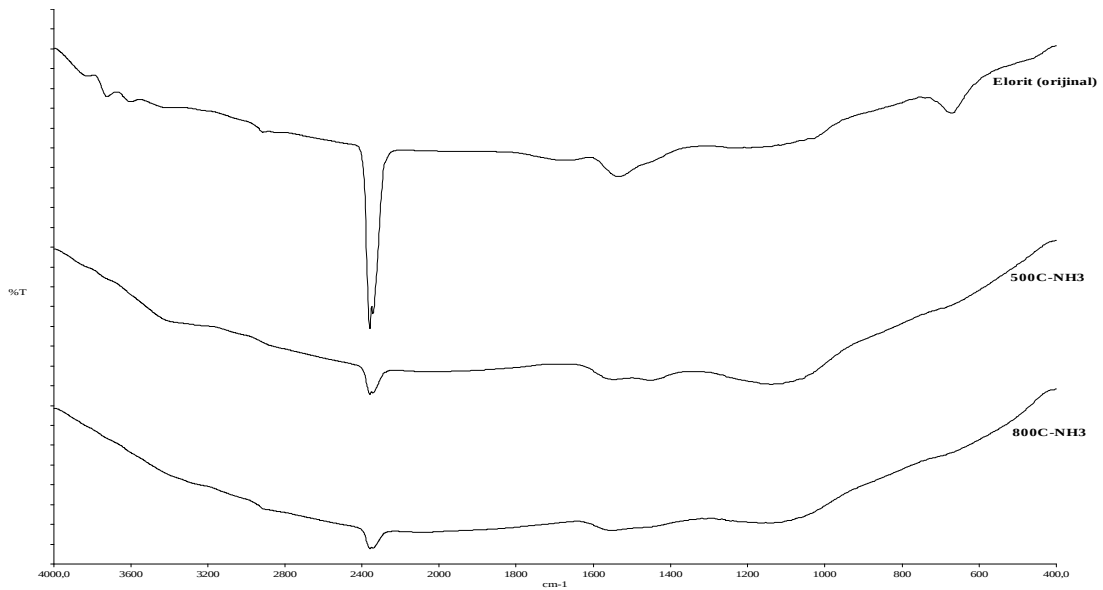
Orijinal yani işlem görmemiş aktif karbonda hiç azot görülmezken amonyak ile etkileştirme sonucunda aktif karbon numunelerinde bir miktar azota rastlanmıştır. 800°C ' de işlem görmüş aktif karbon 500°C ' dekine göre daha fazla azot içermektedir.

Çizelge 4.7. NH₃ ile muamele edilmiş aktif karbon numunelerinin elementel analiz sonuçlarının karşılaştırılması

Örnekler	%C	%H	%N	%O*
Orijinal (Elorit)	68,73	0,84	0	30,44
NH ₃ -500°C	84,21	0,82	0,77	14,12
NH ₃ -800°C	77,76	0,84	0,90	20,5

*Oksijen içeriği farktan hesaplanmıştır.

Amonyak ile muamele edilmiş aktif karbon numunelerinin yapısında meydana gelen değişimler FTIR spektrumları alınarak incelenmiştir (Şekil 4.7). Tüm spektrumlarda 2914 cm⁻¹ ve 2840 cm⁻¹ bant aralığında –CH₃ ya da CH₂ yapılarına ait bazı alifatik gruplar görülmüştür. Orijinal yapıda bu bantın şiddeti fazla iken amonyakla etkileşim sonucunda oldukça azalmıştır. 1276-1176 cm⁻¹'deki bandların asimetrik -C-O-C- gerilmelerine ait olduğu ifade edilebilir. 1550-1680 cm⁻¹ civarındaki bantlar C=C ve C=N grupları ile ilişkilendirilebilir. Spektrumlar incelendiğinde bu örneklerin benzer fonksiyonel gruplara ait olduğu söylenebilir.



Şekil 4.7. Orijinal aktif karbonun ve amonyak gazı ile muamele edilmiş aktif karbonların FTIR spektrumları

4.1.1.4.(1). Amonyak ile Etkileştirilmiş Aktif Karbon Destek Materyali Kullanılarak Hazırlanan Katalizörlerin Aktiviteleri

Amonyak ile etkileştirme sonrası aktif karbona impregnasyon yöntemiyle platin yüklenmiş, önce NaBH_4 , ardından termal indirgeme yapılmıştır. Elde edilen metal yüklü destekli katalizörlerin aktiviteleri biyokütle model bileşiği olan glukoz çözeltisi (0,056 M, 50 ml) kullanılarak sulu faz reformlama yöntemi ile gazlaştırılması incelenmiştir. 250°C ' de 2 saat gazlaştırılma sonucu oluşan gazların kompozisyonları Çizelge 4.8' de verilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda amonyak ile işlem görmüş aktif karbon destek materyalleri kullanılarak hazırlanan Pt katalizörlerinin aktivitelerini incelediğimizde işlem sıcaklığının oluşan gazın kompozisyonu üzerine önemli bir katkısının olmadığı görülmüştür (NH_3 - 500°C için %46,6 H_2 ; NH_3 - 800°C için %48,7 H_2). Hidrojen verimi açısından en etkin katalizör işlem görmemiş aktif karbon destek materyali kullanılarak hazırlanan katalizördür (364 ml gaz ; 0,067 mol H_2/g).

Çizelge 4.8. Amonyak ile işlem görmüş aktif karbon destek materyalleri kullanılarak hazırlanan katalizörlerin aktivitelerinin karşılaştırılması

Deneyler	Oluşan gaz hacmi (ml)	Gaz Bileşimi (%mol)					mol H_2/g katalizör
		H_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_6	
Orijinal	364±16,9	53,9 ±1,1	0,1 ±0,0	39,0 ±1,1	3,7 ±0,1	3,3 ±0,1	0,067
NH_3 - 500°C	298±5,6	46,6 ±0,1	-	43,9 ±0,1	5,1 ±0,2	4,4 ±0,1	0,046
NH_3 - 800°C	315±21	48,7 ±0,1	-	42,4 ±0,1	4,6 ±0,1	4,3 ±0,1	0,053

Orijinal : Orijinal aktif karbon (elorit) üzerine impregnasyon yöntemi ile Pt yüklenmiş, önce NaBH_4 sonra termal indirgeme uygulanmıştır. **NH_3 -500°C**: 500°C de NH_3 gazı ile muamele edilmiş aktif karbon üzerine impregnasyon yöntemi ile Pt yüklenmiş, önce NaBH_4 ile sonra termal indirgeme uygulanmıştır. **NH_3 -800°C**: 800°C de NH_3 gazı ile muamele edilmiş aktif karbon üzerine impregnasyon yöntemi ile Pt yüklenmiş, önce NaBH_4 ile sonra termal indirgeme uygulanmıştır.

4.1.3. Farklı Partikül Boyutuna Sahip Aktif Karbon Destekli Katalizörler

4.1.3.1. Farklı Partikül Boyutuna Sahip Aktif Karbon Destekli Pt Katalizörlerinin Karakterizasyonu

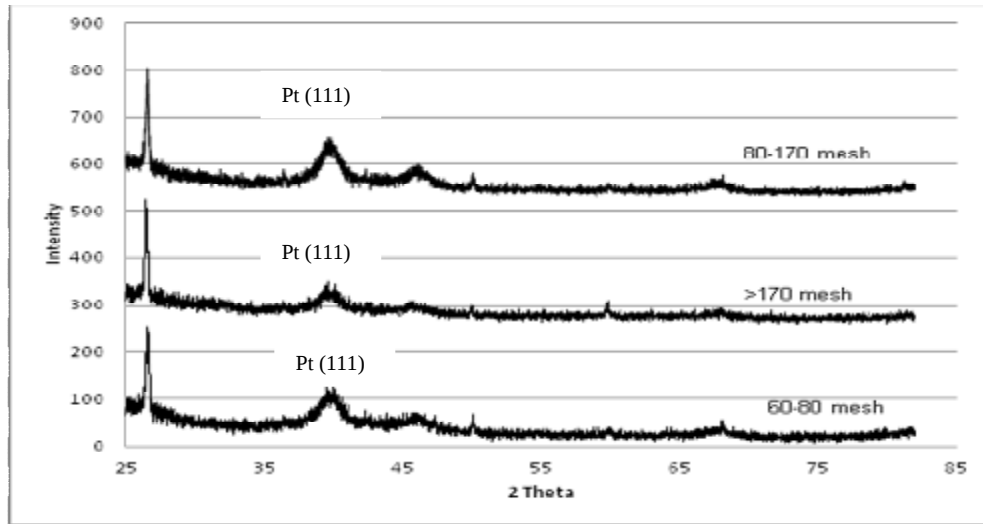
Aktif karbonlar, yüksek oranda mikro gözenek içeren maddelerdir. Çok fazla gözeneklilik, aktif karbona istisnai adsorptif özellikler sağlayan geniş yüzey alanı oluşturmaktadır. Bu çalışma kapsamında Norit firmasından ticari olarak temin edilen aktif karbon (Granüler aktif karbon; SuperDARCO <60 mesh) havanda dövülerek farklı boyutlarda aktif karbonlar elde edilmiştir. Boyutlarına göre fraksiyonlama çeşitli eleklerden geçirilerek sağlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan karbon destek materyallerine Pt metali yükleme çalışmaları sulu ortamda impregnasyon yöntemiyle yapılmıştır. SuperDARCO ve elde edilen farklı boyutlardaki aktif karbonların BET yüzey alanı sonuçları Çizelge 4.9’ de verilmiştir.

Elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı boyutlarına bağlı olarak farklılık göstermiştir. 170 mesh’ ten daha büyük (>88 μm) fraksiyon en yüksek BET yüzey alanına (951 m^2/g) sahiptir. En yüksek toplam gözenek hacmi değerleri yüksek yüzey alanı değerleri ile paralellik göstermektedir.

Çizelge 4.9. Orijinal ve farklı boyutlardaki Superdarco Norit aktif karbon materyallerinin karakteristik özellikleri

Özellikler	Orijinal <60 mesh (<250 μm)	>170 mesh (>88 μm)	80-170 mesh (177-88 μm)	60-80 mesh (250-177 μm)
Toplam yüzey alanı, B.E.T, m^2/g	863	951	876	903
Toplam gözenek hacmi, cm^3/g	0,42	0,46	0,42	0,44
Ortalama gözenek boyutu (nm)	0,97	0,98	0,97	0,97

Farklı partikül boyutuna sahip Norit SuperDarco aktif karbonuna impregnasyon yöntemiyle platin yüklenmiş örneklerin XRD spektrumları Şekil 4.8’ de gösterilmektedir.



Şekil 4.8. Farklı partikül boyutuna sahip Norit SuperDarco aktif karbonuna IMP yöntemiyle Pt yüklenmiş örneklerin XRD spektrumları

Spektrumlarda görülen $2\theta = \sim 40^\circ$ civarındaki (111) ile karakterize edilen pik fcc (face-centered cubic phase) Pt partiküllerine ait olup destek materyali üzerinde Pt yüklendiğinin göstergesidir. XRD sonuçlarına göre hesaplanan Pt partikül büyüklükleri (>170 mesh) aktif karbonu üzerine yüklenmiş Pt (111) için 4,7 nm, 80-170 mesh için 4,6 nm ve 60-80 mesh için 4,2 nm’ dir. Sonuçlardan görüldüğü üzere aktif karbonun partikül büyüklüğü arttıkça üzerine yüklenen Pt partikülünün boyutunda küçülme olmaktadır.

4.1.3.2. Farklı Partikül Boyutuna Sahip Aktif Karbon Destekli Pt Katalizörlerinin Aktivitelerinin Karşılaştırılması

Aktif karbon destekli platin katalizörlerine Pt yüklenmesi impregnasyon yöntemi kullanılarak yapılmış, indirgeme işleminde ise önce NaBH_4 ardından termal işlem uygulanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin glukozu gazlaştırmadaki etkinliği Çizelge 4.10’ da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Farklı boyutlardaki aktif karbon destek materyalleri kullanılarak hazırlanan katalizörlerin aktivitelerinin karşılaştırılması

Katalizörler*	Oluşan gaz hacmi (ml)	Gaz Bileşimi (%mol)					mol H ₂ /g katalizör
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	
Orijinal (<60mesh)	161,0 ±8,5	40,7 ±1,3	0,4 ±0,1	48,6 ±1,7	7,5 ±1,7	2,8 ±0,3	0,022
>170 mesh	316,0 ±4,2	48,9 ±2,1	0,1 ±0,0	41,5 ±2,2	6,4 ±0,1	3,1 ±0,1	0,053
80-170 mesh	275,0 ±7,1	43,6 ±0,6	0,1 ±0,0	43,9 ±1,2	9,2 ±0,6	3,2 ±0,1	0,040
60-80 mesh	288,0 ±8,5	44,8 ±0,5	0,1 ±0,0	43,3 ±0,7	7,9 ±0,5	3,9 ±0,2	0,044

***Orijinal:** SuperDarco aktif karbonu (<60 mesh) üzerine impregnasyon yöntemi ile üzerine Pt yüklenmiş, önce NaBH₄ sonra termal indirgeme uygulanmıştır. **>170 mesh:** SuperDarco aktif karbonu üzerine impregnasyon yöntemi ile Pt yüklenmiş, önce NaBH₄ sonra termal indirgeme uygulanmıştır. **80-170 mesh:** SuperDarco aktif karbonu üzerine impregnasyon yöntemi ile Pt yüklenmiş, önce NaBH₄ sonra termal indirgeme uygulanmıştır. **60-80 mesh:** SuperDarco aktif karbonu üzerine impregnasyon yöntemi ile Pt yüklenmiş, önce NaBH₄ sonra termal indirgeme uygulanmıştır.

Çizelge 4.10' a bakıldığında hidrojen verimi açısından en iyi sonucu en küçük partikül boyutuna sahip aktif karbon destek materyali kullanılarak hazırlanan katalizör (>170 mesh, 0,053 mol H₂/g katalizör) vermiştir. Farklı partikül boyutuna sahip destek materyali kullanılarak hazırlanan diğer iki katalizör (80-170 mesh ve 60-80 mesh) benzer sonuçlar vermiştir. En yüksek partikül büyüklüğüne sahip <60 mesh aktif karbonu ise en düşük hidrojen verimini göstermiştir (0,022 mol H₂/g katalizör). Sonuç olarak toz aktif karbon içeriği daha fazla olan destek materyalinin hidrojen gazı üretimi için uygun olduğu görülmektedir.

4.2. Lignoselülozik Biyokütle Hidrolizatlarının Gazlaştırılmasında Geliştirilen Katalizörlerin Etkisi

Yapılan çalışmalar sonucunda model bileşik olan glukozun gazlaştırılmasında en etkin aktiviteyi gösteren katalizör belirlenmiş ve bu katalizör lignoselülozik

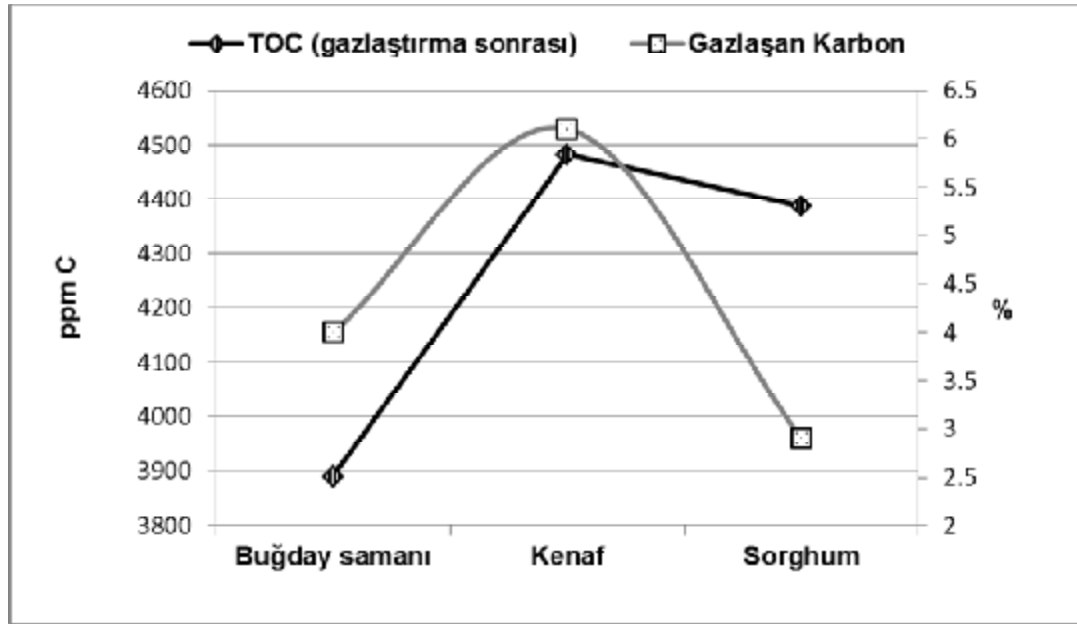
biyokütle hidrolizatlarının gazlaştırılmasında kullanılmıştır. En etkin Pt katalizörü aktif karbona (Elorit) impregnasyon yöntemiyle platin yüklenerek, önce NaBH_4 ile ardından termal indirgeme yapılarak hazırlanmıştır (Elorit-IMP-Pt- NaBH_4 +T). Katalizörün lignoselülozik biyokütle hidrolizatlarının gazlaştırılmasındaki etkisini görebilmek için 50 ml hidrolizatın 250°C ' de 2 saat süreyle gazlaştırılması gerçekleştirilmiştir. Deneylerde 0,12 g katalizör kullanılmıştır. Gazlaştırma deneylerinden elde edilen gazın miktarı ve içerikleri Çizelge 4.11' de gösterilmektedir.

Çizelge 4.11. Farklı biyokütle hidrolizatlarının geliştirilen Elorit-IMP-Pt- NaBH_4 +T katalizörü ile gazlaştırılması sonucu oluşan gazlar

Hidrolizatlar	Oluşan gaz hacmi (ml)	Gaz Bileşimi (%mol)					mol H_2 /g katalizör
		H_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_6	
Kenaf	100 $\pm 2,8$	66,6 $\pm 2,7$	0,7 $\pm 0,2$	28,1 $\pm 1,7$	4,3 $\pm 0,9$	0,3 $\pm 0,2$	0,023
Sorghum	52,0 $\pm 11,3$	68,3 $\pm 1,4$	2,1 $\pm 0,2$	27,2 $\pm 1,1$	2,4 $\pm 0,1$	-	0,012
Buğday Samanı	75,0 $\pm 9,8$	67,8 $\pm 1,6$	0,5 $\pm 0,1$	27,4 $\pm 1,6$	4,1 $\pm 0,2$	0,2 $\pm 0,1$	0,017

Çizelge 4.11 incelendiğinde hidrolizatların sulu faz reformlama yöntemi ile gazlaştırılması sonucunda en fazla gaz miktarı ve hidrojen verimi kenaf hidrolizati kullanıldığında elde edilmiştir (100 ml, 0,023 mol H_2 /g katalizör). Sorghum ve buğday samanı hidrolizatlarının gazlaştırılmasıyla sırasıyla 52,0 ve 75,0 ml gaz oluşmuştur. Oluşan bu gazların kompozisyonu incelendiğinde H_2 ve CO_2 açısından önemli farklılıklar olmadığı gözlenmiştir. Ancak kenaf ve buğday samanı hidrolizatlarının gazlaştırılması sonucu oluşan karbonlu gazlar (CO, CH_4 ve C_2H_6) benzerlik gösterirken sorghum hidrolizatında farklılıklar vardır. Sorghum hidrolizatında C_2H_6 gazına rastlanmazken, CO oluşumunda diğer hidrolizatlara göre bir artış, CH_4 oluşumunda ise bir azalış söz konusudur. Şekil 4.9' da her bir hidrolizatın gazlaşan karbon yüzdeleri ve gazlaştırma sonrası çözeltide kalan toplam

organik karbon değerleri gösterilmiştir. Kenaf, buğday samanı ve sorghum hidrolizatlarının gazlaştırma öncesi TOC değerleri sırasıyla 5444; 5960 ve 5446 ppm C' dur.



Şekil 4.9. Lignoselülozik biyokütle hidrolizatlarının gazlaştırma sonrası TOC değerleri ve gazlaşan karbon yüzdeleri

Kenaf hidrolizatının gazlaştırılması sonucu diğer biyokütle türlerine göre daha fazla karbon gaz ürünlere dönüşmüştür (% 6,1). Sorghum oluşan gaz miktarı açısından en az etkinlik gösteren biyokütle olmuştur. Farklı tür biyokütellerin hidrolizi ve hidroliz çözeltilerinin gazlaştırma etkinliği bu materyallerin yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriğine oldukça bağımlı olmaktadır. Biyokütle hidrolizatlarında bulunan bu polimerlerin polimerleşme derecesi (dolayısıyla mol kütleleri) gaz oluşum verimini ve kompozisyonunu etkilemektedir (Öztürk ve ark., 2010; Irmak ve ark., 2012) .

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 H₂, CO, CO₂ gibi gazlar ve diğer düşük molekül ağırlıklı alkanlar meydana getirmektedir. Daha önce yapmış olduğumuz buğday samanı hidrolizatının ticari olarak satın alınan Pt/aktif karbon (Sigma) katalizörü

eşliğinde sulu faz reformlama yöntemi ile gazlaştştırılması (Meryemoğlu ve ark., 2010) sonucu elde edilen sonuçlar ile geliştirdiğimiz katalizörün (IMP-Pt-NaBH₄+T) aktivitesi karşılaştırıldığında sonuçların birbirine çok yakın olduğu görülmüştür (Şekil 4.12). Geliştirilen katalizör ticari katalizör kadar iyi aktivite göstermiştir.

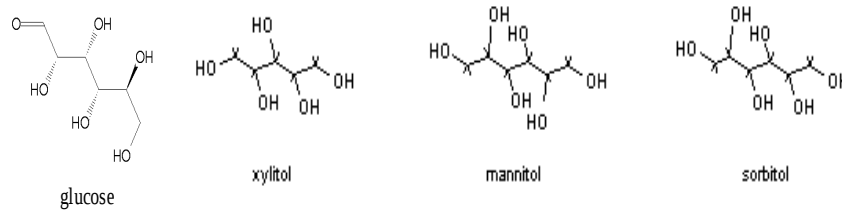
Çizelge 4.12. Buğday samanının ticari ve geliştirilen katalizör ile 250°C’ de 2 saat süreyle gazlaştştırılması sonucu oluşan gazlar

Katalizörler	Oluşan gaz hacmi (ml)	Gaz Bileşimi (%mol)					mol H ₂ /g katalizör
		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	
Elorit-IMP-Pt-NaBH ₄ +T	75,0 ±9,8	67,8 ±1,6	0,5 ±0,1	27,4 ±1,6	4,1 ±0,2	0,2 ±0,1	0,017
Sigma-Aktif karbon-Pt	72,5 ±5,5	61,6 ±1,8	-	31,9 ±0,4	6,1 ±0,2	0,9 ±0,1	0,015

4.3. Hidrojenasyon Çalışmaları

4.3.1. Glukozun Hidrojenasyonu

Bu çalışmanın bu bölümünde temel biyokütle model bileşiği olan altı karbonlu monoşeker glukozun hidrojenasyonu için uygun koşullar araştırılmıştır. 70 ml 0,056 M glukoz çözeltisi mikro bench reaktör içinde karbon destekli Ru katalizörü varlığında hidrojen gazı ile indirgenmiştir. İndirgeme sonucu oluşan sorbitol ve bunun yanısıra diğer yan ürün indirgenmiş şeker alkollerinin yapısı aşağıda verilmiştir:



Şekil 4.10. Bazı şeker alkollerinin yapısı

İndirgenmenin maksimum olduğu koşullar farklı sıcaklık, süre, hidrojen basıncı ve katalizör miktarları çalışılarak saptanmıştır. Hidrojenasyon sonrası elde edilen çözeltilerdeki indirgenmiş türler (şeker alkoller) HPLC ile belirlenmiştir.

4.3.1.1. Sıcaklığın Hidrojenasyona Etkisi

Sıcaklığın glukozun hidrojenasyonuna etkisini görebilmek için yedi farklı sıcaklıkta (200, 180, 160, 140, 120, 100 ve 80°C), 60 dk sabit sürede ve sabit H₂ basıncı altında (290 psi) hidrojenasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Hidrojenasyonda 8 mg Ru metali içerecek şekilde (yani 0,1680 g) katalizör kullanılmıştır. Hidrojenasyon deneyleri sonucunda elde edilen şeker alkoller ve bunların pik alanlarına göre bileşimi Çizelge 4.13' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.13' de görüldüğü üzere maksimum sorbitol oluşumu 100°C' de elde edilmiştir. 100°C' de sorbitolun oluşumunun yanısıra az miktarda mannitole (%2,2) de rastlanmıştır. Sıcaklığın artması ile birlikte yan ürünlerin oluşumunda artış gözlenmiştir. 80°C' de yapılan hidrojenasyon deneylerinde indirgenmemiş glukoz rastlanmıştır.

Çizelge 4.13. Glukozun farklı sıcaklıklarda indirgenmesi sonucu oluşan şeker alkoller

Sıcaklık (°C)	Şeker Alkoller (% Pik Alanı)				
	Glukoz	Mannitol	Sorbitol	Ksilitol	Diğer
80	8,8	0,9	90,3	-	-
100	-	2,2	97,3	-	-
120	-	5,9	88,6	-	5,5
140	-	16,5	59,7	2,7	21,1
160	-	21,8	41,0	3,6	33,6
180	-	23,4	20,7	4,1	51,8
200	-	19,7	12,1	2,1	66,1

4.3.1.2. Deney Süresinin Etkisi

Deney süresinin glukozun hidrojenasyonuna etkisini incelemek için 100°C’ de üç farklı sürede (60, 45 ve 30 dk) indirgenme deneyleri yapılmıştır. Bu deneylere ilişkin sonuçlar Çizelge 4.14’ de gösterilmektedir.

Çizelge 4.14. Glukozun farklı sürelerde indirgenmesi sonucu oluşan şeker alkoller

Süre (dk)	Şeker Alkoller (% Pik Alanı)				
	Glukoz	Mannitol	Sorbitol	Ksilitol	Diğer
30	2,3	1,5	96,2	-	-
45	0,4	1,4	98,2	-	-
60	-	2,2	97,8	-	-

İndirgenmiş çözelti ana ürün sorbitol yanında bir miktar mannitol içermektedir. Deney süresinin 45 dk ve daha kısa sürede gerçekleştirilmesi çözeltide indirgenmeden kalan glukozu neden olmaktadır. İndirgenmenin tamamen gerçekleşmesi 60 dk’ da olmakta ancak bu sürede oluşan yan ürün mannitol diğerlerinden bir miktar fazladır.

4.3.1.3. Hidrojen Basıncının Etkisi

Hidrojen basıncının glukoz hidrojenasyonuna etkisini görebilmek için 290, 200 ve 100 psi basınçlarında hidrojenasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler 100°C sabit sıcaklıkta ve 60 dk sabit sürede yapılmıştır. Çizelge 4.15 bu deneylere ait sonuçları göstermektedir.

Çizelge 4.15’ de görüldüğü üzere farklı hidrojen basınçları uygulandığında glukozun hidrojenasyonu sonrasında oluşan şeker alkoller sorbitol ve mannitoldür. Farklı hidrojen basınçlarında elde edilen mannitol ve sorbitol miktarları benzerdir. 100 psi H₂ basıncı uygulanarak gerçekleştirilen deneyde bir miktar glukoz indirgenmeden kalmıştır. 200 psi H₂ basıncının en uygun basınç olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.15. Glukozun farklı hidrojen basınçlarında indirgenmesi sonucu oluşan şeker alkolleri

H ₂ Basıncı (psi)	Şeker Alkolleri (% Pik Alanı)				
	Glukoz	Mannitol	Sorbitol	Ksilitol	Diğer
100	0,5	1,9	97,6	-	-
200	-	1,8	98,2	-	-
290	-	2,2	97,8	-	-

4.3.1.4. Katalizör Miktarının Etkisi

Katalizör miktarının glukozun hidrojenasyonuna etkisini görebilmek için üç farklı miktarda (4, 6 ve 8 mg Ru metali içerecek şekilde), 100°C’ de, 60 dk sürede ve 200 psi H₂ basıncı altında hidrojenasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.16’ da görüldüğü gibi 4 ve 6 mg katalizör miktarları indirgenmenin tamamen gerçekleşmesi için yeterli olamamaktadır. İndirgenme için 8 mg katalizör yeterlidir. Katalizör miktarının değiştirilmesi oluşan ürünlerin çeşidini (sorbitol ve mannitol) değiştirmemekte ancak miktarları değişmektedir.

Çizelge 4.16. Glukozun farklı katalizör miktarlarında indirgenmesi sonucu oluşan şeker alkolleri

Katalizör (mg Ru)	Şeker Alkolleri (%Pik Alanı)				
	Glukoz	Mannitol	Sorbitol	Ksilitol	Diğer
4	12,1	1,3	86,6	-	-
6	4,7	1,2	94,1	-	-
8	-	1,8	98,2	-	-

4.3.1.5. Hidrojenasyonda Kullanmak Üzere Katalizör Geliştirilmesi

Çalışmamızın bu bölümünde Norit Elorit aktif karbon destek materyali üzerine impregnasyon yöntemi ile Ru metali (%8) yüklenmiş ve daha sonra ardışık olarak NaBH_4 ve termal indirgeme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan katalizör optimum indirgenme koşulları belirlenen glukozun hidrojenasyonunda kullanılmıştır. Glukoz çözeltisinin bu katalizör ve ticari karbon destekli Ru katalizörü ile 100°C ' de, 200 psi H_2 basıncında, 60 dk boyunca indirgenmesi sonucu oluşan ürünler Çizelge 4.17' de verilmiştir.

Çizelge 4.17. Glukozun farklı katalizörler ile hidrojenasyonu sonucu oluşan şeker alkoller

Deney	Şeker Alkoller Bileşimi (%Alan)				
	Glukoz	Mannitol	Sorbitol	Ksilitol	Diğer
IMP-Ru- NaBH_4 +T	34,6	1,5	63,9	-	-
Sigma-Ru/Karbon	-	1,8	98,2	-	-

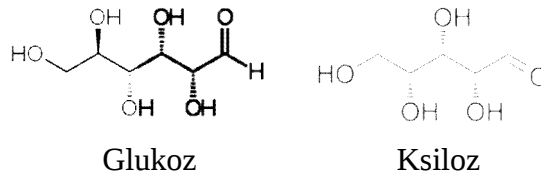
Görüldüğü üzere hazırlanan katalizör ticari katalizör kadar aktif değildir. Hazırladığımız Norit Elorit aktif karbon destekli Ru ile yapılan indirgeme deneyinde reaksiyona girmemiş bir miktar glukoz kalmıştır.

İndirgenmiş çözeltinin gazlaşma verimini görmek amacıyla hidrojenasyonundan sonra sulu faz reformlama deneyi yapılmıştır. Bu işlem için glukoz çözeltisi 8 mg Ru (ticari katalizör: karbon destekli % 5 Ru, Sigma) varlığında 100°C ' de, 200 psi H_2 basıncında 60 dk hidrojene edilmiş ve hidrojenasyon sonrası elde edilen çözeltiden 10 ml alınarak ve oluşan şeker alkoller HPLC ile kontrol edilmiştir. Kalan çözelti hidrojenasyonu takiben aynı katalizör kullanılarak 250°C ' de 2 saat boyunca gazlaştırılmıştır. Gazlaştırma sonucu $48,5 \pm 6,3$ ml gaz oluşurken oluşan gaz kompozisyonu $83,3 \pm 5,0$ H_2 ve $15,4 \pm 3,1$ CO_2 , $1,4 \pm 0,2$ CH_4 ,

%1,2±0,5 C₂H₆ şeklinde olmuştur. Çözeltilinin toplam organik karbon içeriği hidrojenasyon sonrası 3900 ppm iken, gazlaştırma sonrası 3636 ppm olmuştur.

4.3.2. Ksilozun Hidrojenasyonu

Biyokütlenin ana bileşeni glukozun yanısıra hemiselüloz fraksiyonunun temel bileşeni olan beş karbonlu monoşeker ksilozun da hidrojenasyonu çalışılmıştır.



Şekil 4.11. Glukoz ve ksilozun yapısı

Çalışma koşulları olarak glukozun optimum koşulları kullanılmıştır. Ksiloz çözeltisinin (0,056 M) çalışmamızda geliştirdiğimiz Ru katalizör ve ticari Ru katalizörü ile indirgenmesi sonucu oluşan ürün kompozisyonu Çizelge 4.18’ de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Ksilozun farklı katalizörler ile hidrojenasyonu sonucu oluşan şeker alkolleri

Katalizör	Şeker Alkolleri (%Pik Alanı)				
	Ksiloz	Mannitol	Sorbitol	Ksilitol	Diğer
Sigma-Ru/Karbon	-	0,3	-	99,7	-
IMP-Ru-NaBH ₄ +T	7,6	0,6	-	91,8	-

Glukozun optimum indirgenme koşullarının (ticari katalizör kullanılarak, %5 Ru/karbon) ksiloz için de uygun olduğu görülmüştür. Hidrojenasyon sonrası ortamda hiç ksiloz kalmadığı gözlenmiştir (Çizelge 4.18). Geliştirilen katalizör ile %91,8’ lik bir ksilitol dönüştürme sağlanmış ancak %7,6 civarında ksiloz indirgenmeden kalmıştır.

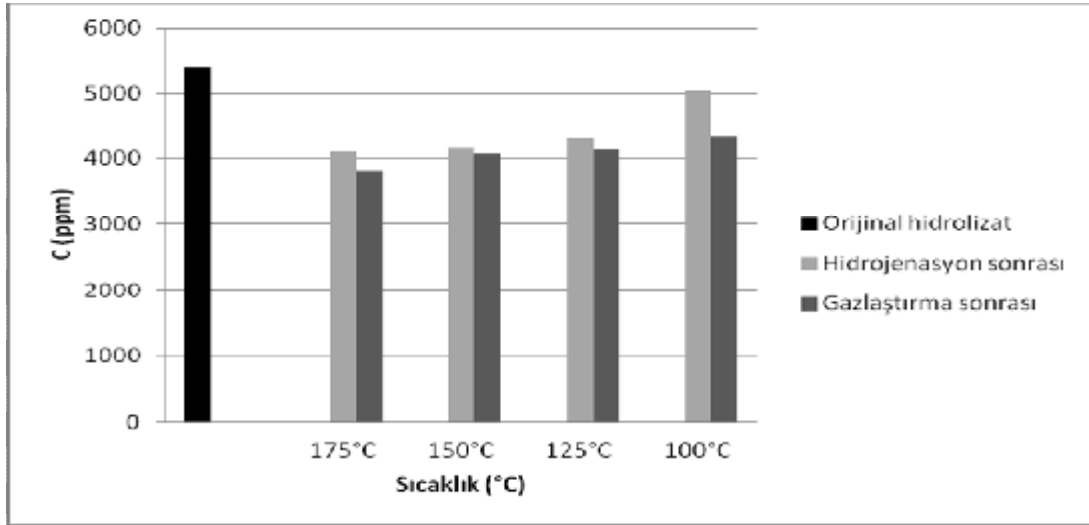
4.3.3. Biyokütlenin Hidrojenasyonu

İndirgenme çalışmaları model bileşiklerin yanısıra gerçek lignoselülozik biyokütle hidrolizatı kullanılarak ta yapılmıştır. Bu amaçla biyokütlenin (kenaf) hidrolizi gerçekleştirilip, hidroliz sonrası elde edilen çözelti indirgenmiştir. Hidrojenasyon deneyleri model bileşikteki gibi aynı çözelti miktarı kullanılarak farklı sıcaklıklarda, 70 bar (~1000 psi) hidrojen basıncında 2 saat süre ile 0,1685 g Ru/C katalizörü eşliğinde gerçekleştirilmiştir. Hidrojenasyon sonrası elde edilen çözeltiden 10 ml alınarak süzülerek katalizöründen arındırılmış ve HPLC’ de analiz edilerek şeker alkollerini bileşimi belirlenmiştir. Ayrıca toplam organik karbon içeriği de saptanmıştır. Hidrojenasyon sonrası kalan çözelti olduğu gibi kullanılarak 250°C’ de 2 saat boyunca gazlaştırıldığında Çizelge 4.19’ da görülen gaz kompozisyonları elde edilmiştir.

Çizelge 4.19. Kenaf hidrolizatının farklı sıcaklıklarda hidrojenasyonu sonrası gazlaştırılması ile oluşan gaz kompozisyonları

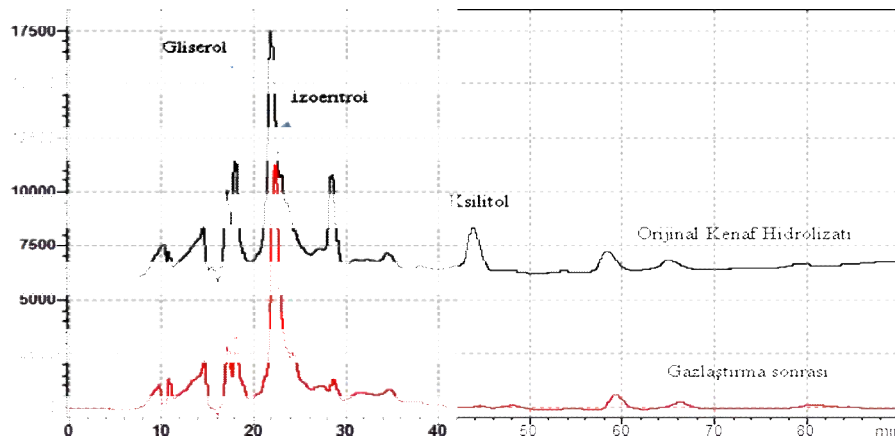
Sıcaklık (°C)	Oluşan gaz hacmi (ml)	Gaz Bileşimi (% mol)			mol H ₂ /g katalizör
		H ₂	CO ₂	CH ₄	
İndirgenmeden	54,0±3,4	74,0±2,8	24,9±5,3	1,1±0,2	0,009
175	75,0±4,5	86,6±3,9	11,1±1,4	3,2±0,1	0,016
150	70,0±3,9	86,4±0,9	10,6±1,2	3,0±0,4	0,014
125	82,0±2,1	84,2±2,8	13,6±2,3	2,2±0,1	0,016
100	73,0±1,7	76,2±3,5	21,4±1,3	2,4±0,3	0,013

Çizelge 4.19’ da görüldüğü üzere hidrojenasyon yapılmadan gerçekleştirilen deneylerde gaz oluşumu düşüktür. Ayrıca gaz kompozisyonları incelendiğinde hidrojen verimi de düşük (%74) olmuştur. Farklı sıcaklıklarda hidrojenasyon yapıldıktan sonra gazlaştırılan çözeltilerin gaz hacimleri 70-80 ml arasında değişmiş ve artan sıcaklıkla birlikte oluşan gazın kompozisyonunda hidrojen artmıştır.

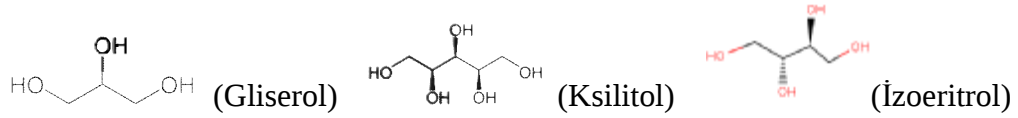


Şekil 4.12. Orijinal biyokütle hidrolizatı ve hidrojenasyon ve gazlaştırma sonrası elde edilen çözeltilerin TOC değerleri

Orijinal kenaf hidrolizatına göre (5399 ppm C) TOC değerlerindeki azalış en fazla 175°C’ de yapılan hidrojenasyon sonrası elde edilen çözeltinin gazlaştırılması sonucu (3830 ppm C) elde edilmiştir. Orijinal kenaf çözeltisinin gazlaştırılması sonucu elde edilen çözeltinin TOC değeri 3778 ppm C’ dur. Şekil 4.12 incelendiğinde kenaf çözeltisinin hidrojenasyonu sonucunda toplam organik karbon değerlerinde bir azalış olmuştur. Bu hidrojenasyon sırasında bir miktar gazlaşma reaksiyonunun meydana geldiğini göstermektedir.



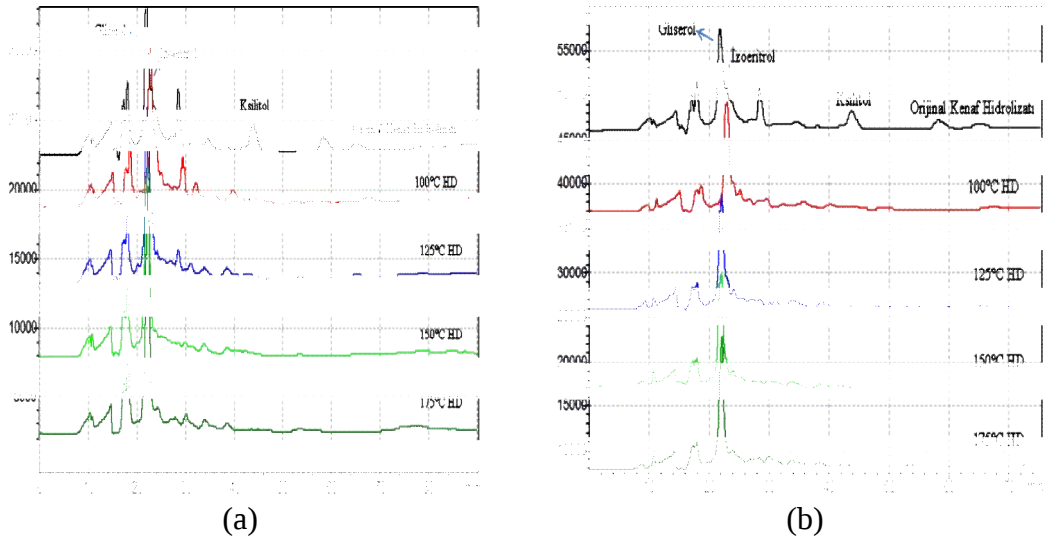
Şekil 4.13. Orijinal kenaf çözeltisinin gazlaştırılması sonucunda oluşan şeker alkolleri



Şekil 4.14. Şekerlerin indirgenmesi sonucu oluşan bazı şeker alkolleri

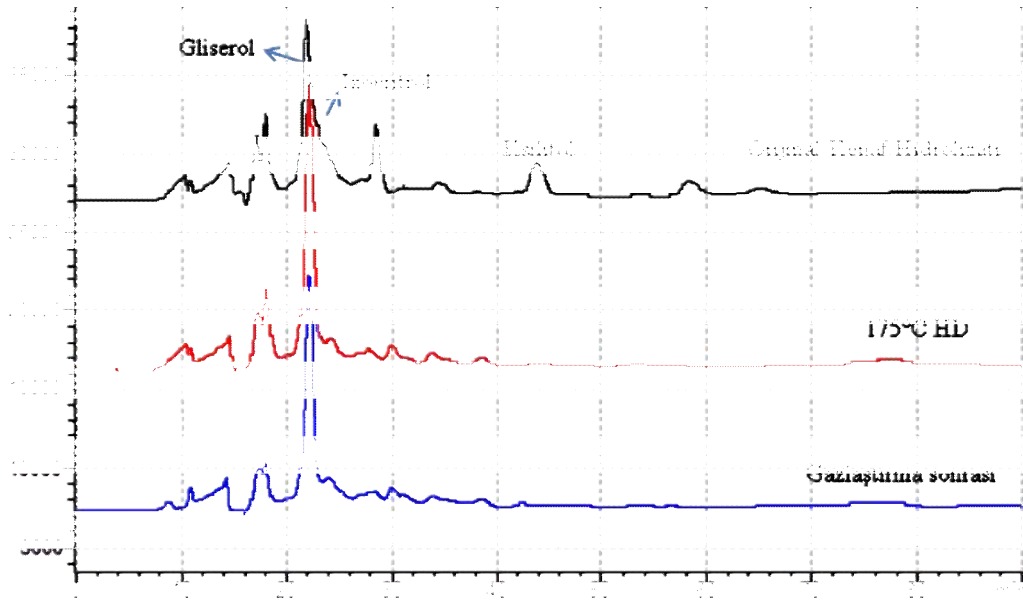
Şekil 4.13 kenaf çözeltisinin hidrojene edilmeden gazlaştırılması sonucu oluşan şeker alkolleri analizine ait HPLC kromatogramını göstermektedir. Gazlaştırma sonrası orijinal çözeltide bulunan ksilitol pikinin yok olduğu görülmüştür. Gliserol pik şiddetinde ise önemli bir değişiklik olmamıştır.

Kenaf hidrolizatının farklı sıcaklıklarda indirgenmesi sonucu elde edilen çözeltilerin HPLC analizine ilişkin kromatogramlar orijinal kenaf hidrolizatında bulunan ksilitol pikinin uygulanan tüm hidrojenasyon sıcaklıklarında yok olduğunu göstermiştir (Şekil 4.15a). 100°C’ de yapılan hidrojenasyon sonrası gliserol oluşumu izoeitrol oluşumuna doğru kaymaktadır. Bunun dışında artan hidrojenasyon sıcaklığıyla birlikte gliserol/ izoeitrol miktarında bir artış gözlenmiş ve bunun yanısıra bazı pikler kaybolmuştur (Şekil 4.15a).



Şekil 4.15. Kenaf hidrolizatının farklı sıcaklıklarda indirgenmesi sonucu elde edilen çözeltilerin HPLC analizine ilişkin kromatogramlar (a) Hidrojenasyon sonrası elde edilen çözeltilerin analizi (b) İndirgenmiş çözeltilerin gazlaştırılması sonucu elde edilen çözeltilerin analizi

Hidrolizat farklı sıcaklıklarda hidrojene edildikten sonra gazlaştırılmış ve gazlaştırma sonrası çözeltideki şeker alkollerini analiz edilmiştir (Şekil 4.15b). Gazlaştırma sonrası gliserol miktarında gazlaştırma öncesine kıyasla önemli bir düşüş gözlenmiştir.



Şekil 4.16. Orijinal Kenaf hidrolizati ve 175°C’ de yapılan hidrojenasyon ve hidrojenasyon sonrası yapılan gazlaştırma sonucu elde edilen çözeltilerin karşılaştırılmalı kromatogramları

175°C’ de yapılan hidrojenasyon sonrası çözelti ve bu çözeltinin gazlaştırılması sonrasındaki çözeltinin şeker alkollerini pik profili karşılaştırmalı olarak Şekil 4.16’ da verilmiştir. Gliserol miktarında gazlaştırma sonrası olan azalış oldukça belirgindir. Bu durum diğer tüm hidrojenasyon sıcaklıkları için de benzer olmuştur.

4.3.3.1. Farklı Katalizörlerin Biyokütlenin Hidrojenasyonunda Kullanımı

Katalizörün hidrojenasyon ve gazlaştırmaya etkisini incelemek için bir seri deneyler gerçekleştirilmiştir. Hidrojenasyon deneyleri en iyi sonuçların alındığı 175°C sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Hidrojenasyonu takiben aynı katalizör kullanılarak gazlaştırma deneyleri yapılmıştır.

Çizelge 4.20’ de görüldüğü üzere gaz hacmi açısından Ru/Karbon ve Pt/Alümina katalizörleri arasında önemli bir fark bulunmamakla beraber hidrojen

seçiciliği Ru/Karbon katalizöründe daha iyi olmuştur. Pt/Alümina katalizörü ile yapılan deneyde gazlaştırma sıcaklığı 250 °C’ den 270 °C’ ye çıkarıldığında oluşan gaz hacmi artmış ancak oluşan gazın hidrojen kompozisyonu düşmüştür.

Çizelge 4.20. Kenaf hidrolizatının farklı katalizörlerle hidrojenasyonu sonucunda oluşan çözeltinin gazlaştırılması

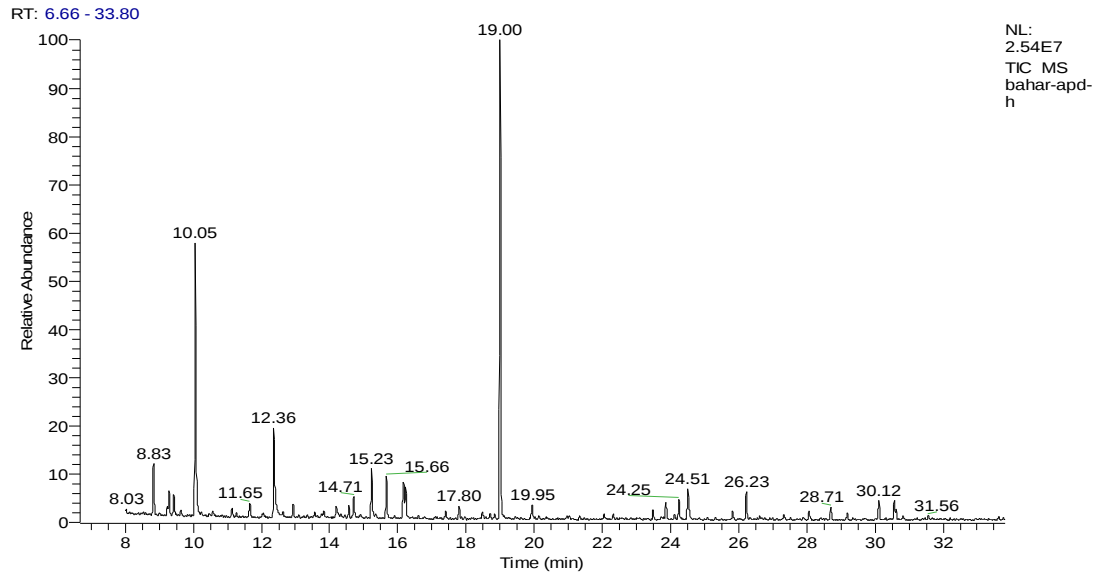
Deneyler	Oluşan gaz hacmi (ml)	Gaz Bileşimi (% mol)			mol H ₂ /g katalizör
		H ₂	CO ₂	CH ₄	
Ru/Karbon-250°C	75,0±4,5	86,6±3,9	11,1±1,4	3,2±0,1	0,016
Pt/Alümina-250°C	73,0±3,2	80,6±2,5	19,4±1,2	-	0,014
Pt/Alümina-270°C	88,0±4,3	75,3±1,2	21,5±2,5	3,2±1,9	0,016

4.4. Sulu Faz Reformlama ile Dehidratasyon/Hidrojenasyon Çalışmaları

Yenilenebilir karbohidratlardan yakıtların ve/veya kimyasalların üretimi için gaz faz proseslerinde kullanılmak üzere düşük molekül ağırlıklı ve uçuculuğu yüksek maddelerin sentezi her zaman için oksijenin elimine edilmesini gerektirmektedir (Kunkes ve ark., 2008). Oksijenli grupların kaldırılması için bir yöntem hidroksil gruplarının dehidratasyonu ve bunu takiben doymamış türlerin hidrojenasyonudur. Bu prosese sulu faz dehidratasyon/hidrojenasyon adı verilmiştir ve proses asidik ve metal bileşenler içeren iki fonksiyonlu katalizörlerle gerçekleşmektedir (Huber ve ark, 2004). Çalışmamızda gerçek biyokütle hidrolizatları kullanılarak bir seri sulu faz reformlama ile dehidratasyon/hidrojenasyon deneyleri yapılmıştır.

4.4.1. Kenaf Hidrolizatının Sulu Faz Reformlama ile Dehidratasyonu/Hidrojenasyonu

Kenaf hidrolizatının sulu fazda dehidratasyon, aldol kondensasyonu, hidrojenasyon ve hidrodeoksijenasyondan meydana gelen dört işleme tabi tutulması sonucu oluşan çözeltinin bileşimi GC-MS ile analiz edilmiştir. Elde edilen kromatogram Şekil 4.17' de gösterilmiştir.



Şekil 4. 17. Kenaf hidrolizatından sulu fazda dehidratasyon/hidrojenasyon işlemi sonucunda oluşan ürünlere ait GC-MS toplam iyon kromatogramı

Şekil 4.17' de verilen kromatogramdan saptanan başlıca ürünler Çizelge 4.21' de verilmiştir.

Çizelge 4.21' de görüldüğü üzere parçalanma ürünlerinin büyük çoğunluğunu hidrokarbonlar ve aromatik hidrokarbonlar oluşturmaktadır. Oluşan ürünlerden 4-metil-2-pentanonun deneyde ikinci basamak olan baz-katalizli aldol kondensasyonu sırasında ortama eklenen asetonun üç basamaklı işlem sonunda (aldol kondensasyonu/dehidratasyon/hidrojenasyon) oluştuğu düşünülebilir. Yüksek pik şiddeti veren ürünlerden biri olan 1,3,5-trimetilbenzen benzen türevlerinden biri olmakla birlikte jet yakıtlarında kullanılmaktadır.

Dört basamaklı bu proses şimdiye kadar sadece model bileşiklere uygulanmıştır. Bir çalışmada hemiselüloz ekstraksiyonundan yola çıkılarak jet ve dizel yakıt aralığına düşen alkan yakıtlar elde edilmeye çalışılmıştır (Xing ve ark., 2010). Proses daha kompleks olan biyokütle hidrolizatlarına şimdiye kadar uygulanmamıştır. Lignoselülozik biyokütle hidrolizatı (kenaf) kullanarak yaptığımız bu çalışmalar sonucunda çeşitli hidrokarbonlar elde edilmiştir. Ancak proses çok basamaklı olduğundan ve kullanılan reaktörde korozif etkilere neden olduğundan daha ileri düzeyde çalışmalar yapılamamıştır. Bundan sonraki deneysel çalışmalarımız biyokütlenin sıvılaştırılması ile yakıt eldesi yönünde olmuştur.

Çizelge 4.21. Kenaf hidrolizatından sulu fazda dehidratasyon/hidrojenasyon işlemi sonrası elde edilen ürünler

Alıkonma Zamanı (dk)	Parçalanma ürünleri
8.83	2,4,4-trimetil-1-benzen
9.29	Cis-1,3-dimetilsikloheksan
9.42	Metilsikloheksan
10.05	4-metil-2-pentanon
12.36	Diasetonalkol
14.71	3,5,5-trimetilsikloheksan
15.23	1,4-dimetilbenzen
19.00	1,3,5-trimetilbenzen
24.25	1,2,3,4-tetrametilbenzen
24.51	3,5,5-trimetil-2-sikloheksan
26.23	1-izobutil-2,5-dimetilbenzen
28.71	4,5-disiyano-2-izopropilimidiazol
30.12	2,3,4-trimetilfenil-2-propanon
30.57	1,2,3,4-tetrahidro-1,1,6-timetilnaftalen

4.5. Kesintisiz Sulu Faz Reformlama Sistemi İle Yapılan Deneyler

Sorghum hidrolizatından kesintisiz olarak sulu faz reformlama yöntemi (APR) ile hidrojen zengin gaz üretiminde sıcaklığın, hidrolizat akış hızının ve biyokütle konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Deneysel parametrelerin gaz ürünlere etkisi ve gaza dönüşen karbon yüzdesi üzerindeki etkisi RSM (response surface methodology, yanıt yüzey metodu) metodu kullanılarak araştırılmıştır. Bu metodun en büyük avantajlarından biri az sayıda deneysel çalışma yaparak, birden fazla deneysel parametrenin gazlaşma verimine etkisini incelemenin mümkün olmasıdır. Deneysel tasarımda incelenmek üzere seçilen faktörler ve kodları aşağıdaki gibidir:

<u>Deneysel parametre</u>	<u>Kodu</u>
Sıcaklık (°C)	X ₁
Akış hızı (ml/dk)	X ₂
Biyokütle konsantrasyonu (mg/L)	X ₃

Proses sıcaklığı 200-270°C, akış hızı için 0,3-1,0 ml/dk ve biyokütle konsantrasyonu 1000-4000 mg/L olarak seçilmiştir. APR çalışmaları suyu sıvı fazda tutmak için 6,45 MPa (950 psi) sabit basınçta ve Raney Ni 2400 katalizörü eşliğinde gerçekleştirilmiştir. APR çalışması sonrasında kolon (reaktör) sıcaklığı kriyostat kullanılarak 15°C' ye şğıutulduktan sonra ve sıvı-gaz ürünler bir gaz sıvı ayırıcısı ile birbirinden ayrılmıştır. Oluşan gaz ürünler GC' de analiz edilmiştir. Gaza dönüşen karbon yüzdesi şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\text{Gaza dönüşen C (\%)} = \left[\frac{\text{Gaz fazındaki karbon}}{\text{hidrolizat içerisindeki karbon}} \right] \times 100 \quad (4.1)$$

Her bir faktörün deneysel değerlerine karşılık gelen seviye değerleri Çizelge 4.22'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.22. Deneysel çalışmada incelenen faktörlerin seviye değerleri

Seviye No	Sıcaklık (°C)	Akış hızı (ml/dk)	Biyokütle konsantrasyonu (mg/L)
-1	200	0,30	1000
0	235	0,65	2500
1	270	1,00	4000

Deneysel tasarım ışığında 17 deney gerçekleştirilmiştir. Elde edilen cevapların, faktörlerin fonksiyonu olarak tanımlanıp, model denkleminin oluşturulması için ikinci dereceden ya da daha yüksek dereceli polinom modelleri kullanılmaktadır. Bu polinomlar, elde edilen sistem cevabının parametre değerlerinin aynı anda değiştirilmesinden nasıl etkilendiğini göstermektedir. İkinci dereceden cevap yüzey modeli, polinomal olarak aşağıdaki şekilde kullanılmıştır:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^N b_i \times X_i + \sum_{i=1}^N b_{ii} \times X_i^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N b_{ij} \times X_{ij} \quad (4.2)$$

Burada Y sistemin cevabı, N değişken sayısı, X_i bağımsız değişken, b_0 , b_i , b_{ii} ve b_{ij} her bir faktörün katsayısıdır. BBD (Box– Behnken design) ve veri analizleri için “Design Expert statistical software” (Design Expert 8.0.7) kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar Çizelge 4.23’de verilmektedir. Ayrıca elde edilen model denklemleri, istatistiksel anlamı açısından uygunlukları varyans analizi (ANOVA) ile test edilmiştir (Çizelge 4.24).

Sonuçlara dayanarak önerilen eşitlikteki (Eşitlik 4.2) regresyon katsayılarının değerleri ve üç değişken ile matematiksel ilişki aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$Y_1 = 50.46 + 80.99X_1 - 15.75X_2 + 21.69X_3 - 18.13X_1X_2 + 8.75X_1X_3 + 0.33X_2X_3 + 64.40X_1^2 - 1.73X_2^2 + 2.54X_3^2 \quad (4.3)$$

$$Y_2 = 22.72 + 13.15X_1 - 4.00X_2 + 11.08X_3 - 3.57X_1X_2 + 7.58X_1X_3 - 2.08X_2X_3 \quad (4.4)$$

$$Y_3 = 26.73 + 15.20X_1 - 2.09X_2 - 5.64X_3 \quad (4.5)$$

Çizelge 4.23. Deneysel tasarıma uygun yapılan deneylerin faktör seviye değerleri ve sistemin hidrojen, karbondioksit verimleri ve gaza dönüşen karbon yüzdesi cevapları

Deneyler	Çalışma dizaynı			Deneysel Plan			Gözlenen ^a		Beklenen ^b		Gözlenen ^c		Beklenen ^c	
	T (°C)	Akış hızı (mldk)	C (mg/l)	X ₁	X ₂	X ₃	Gözlenen ^a	Beklenen ^a	Gözlenen ^b	Beklenen ^b	Gözlenen ^c	Beklenen ^c	Gözlenen ^c	Beklenen ^c
1	0	1	1	235	1,00	4000	58,3	57,5	28,7	27,7	19,4	19,4	19,0	19,0
2	-1	0	-1	200	0,85	1000	25,7	23,5	8,3	6,1	22,0	22,0	17,7	17,7
3	0	0	0	235	0,85	2500	42,5	50,5	24,0	22,7	29,8	29,8	28,7	28,7
4	0	1	-1	235	1,00	1000	22,1	13,5	7,9	9,7	31,0	31,0	30,3	30,3
5	1	0	1	270	0,85	4000	228,8	228,8	58,6	54,5	38,1	38,1	38,3	38,3
6	-1	0	1	200	0,85	4000	59,4	49,4	14,5	13,1	10,6	10,6	5,9	5,9
7	0	0	0	235	0,85	2500	55,0	50,4	23,8	23,7	21,2	21,2	28,7	28,7
8	-1	-1	0	200	0,30	2500	28,3	29,8	12,4	10,0	14,2	14,2	13,6	13,6
9	0	0	0	235	0,85	2500	48,0	50,4	23,5	22,7	28,4	28,4	28,7	28,7
10	0	0	0	235	0,85	2500	51,2	50,4	19,6	22,7	19,6	19,6	28,7	28,7
11	0	-1	1	235	0,30	4000	79,8	88,4	36,7	39,9	22,3	22,3	23,2	23,2
12	1	1	0	270	1,00	2500	161,7	160,2	27,9	28,3	37,1	37,1	39,8	39,8
13	0	0	0	235	0,85	2500	57,6	50,4	20,0	22,7	23,4	23,4	28,7	28,7
14	0	-1	-1	235	0,30	1000	44,9	45,6	9,6	13,6	28,5	28,5	38,5	38,5
15	1	0	-1	270	0,85	1000	157,9	167,9	20,1	17,2	54,0	54,0	47,6	47,6
16	-1	1	0	200	1,00	2500	23,7	34,5	9,4	9,1	9,8	9,8	9,4	9,4
17	1	-1	0	270	0,30	2500	238,8	228,0	45,2	43,4	51,0	51,0	44,0	44,0

a: Hidrojen verimi, b: Karbondioksit verimi, c: gaza dönüşen karbon yüzdesi (%)

Burada Y_1 , Y_2 , Y_3 sırasıyla hidrojen verimi, karbondioksit verimi ve gaza dönüşen karbon yüzdesini (%) göstermektedir. X_1 , X_2 , X_3 sırasıyla sıcaklık, akış hızı ve biyokütle konsantrasyonunu ifade etmektedir. Eşitlik (4.3) incelendiğinde b_i (80,99) katsayısının pozitif değere sahip olması sıcaklığın 200' den 270°C' ye artırılmasıyla hidrojen hacminin artmasına en fazla etki eden faktör olduğunu göstermektedir. Akış hızının katsayısının b_{ii} (-15,75) negatif değer alması, akış hızı arttıkça hidrojen hacminin azalacağını, biyokütle konsantrasyonunu gösteren b_{ij} (21,69) biyokütlenin konsantrasyonunun artmasının hidrojen verimine pozitif bir katkısı olduğunu belirtmektedir.

Çizelge 4.24. incelendiğinde hesaplanan 79,90' luk bir F değeri önerilen modelin önemli olduğunu belirtmektedir. Modelin uyumluluğu R^2 ile test edilebilir. Varyans analizi sonucu bulunan R^2 ve R_{adj} değerleri sırasıyla 0,9904 ve 0,9780' dir. Bu değerler önerilen eşitliğin bağımsız değişkenler ile hidrojen verimi arasındaki ilişkinin aydınlatılması için uygun bir yaklaşım sağlamaktadır. 0,05 ten daha az Prob>F değerleri önerilen modelin anlamlı olduğunu gösterir. Bu açıdan X_1 , X_2 , X_3 ve X_1^2 önemli terimlerdir.

Çizelge 4.24. Sorghum hidrolizatının sulu faz reformlası için varyans analiz modeli

	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	Kare ortalaması	F-değeri	P-değeri
Model	9	77465.11	8607.23	79.90	< 0.0001
X_1	1	52471.80	52471.80	487.11	< 0.0001
X_2	1	1984.50	1984.50	18.42	0.0036
X_3	1	3762.78	3762.78	34.93	0.0006
X_1X_2	1	1314.06	1314.06	12.20	0.010
X_1X_3	1	306.25	306.25	2.84	0.1356
X_2X_3	1	0.42	0.42	3.922E-003	0.9518
X_1^2	1	17459.86	17459.86	162.08	< 0.0001
X_2^2	1	12.60	12.60	0.12	0.7424
X_3^2	1	27.27	27.27	0.25	0.6303
Kalıntı	7	754.05	107.72		
Model uygunsuzluğu	3	598.66	199.55	5.14	0.0739
Hata	4	155.39	38.85		

$$R^2 = 0.9904; R_{Adj}^2 = 0.9780; R_{Pred}^2 = 0.8744; CV\% = 12.79; \text{hassasiyet} = 27.048$$

4.5.1. Hidrojen Verimi İçin Model Denklemleri

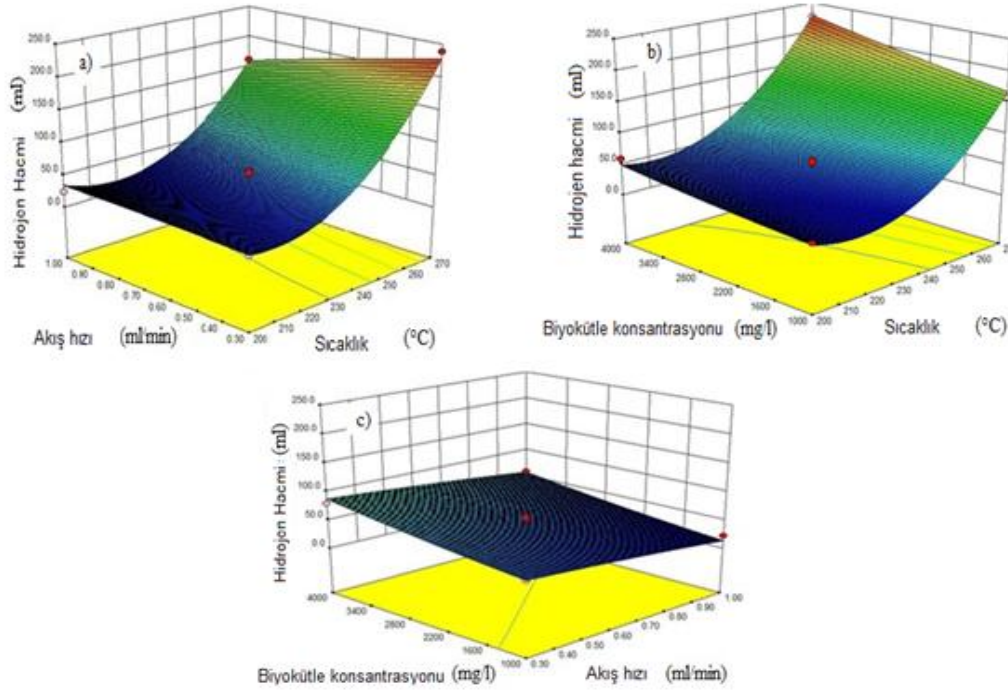
DeneySEL tasarımlara uygun olarak yapılan deneylerde elde edilen hidrojen verimleri regresyon analizine tabi tutularak, aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir.

$$Y_{\text{Hidrojen verimi}} = 50.46 + 80.99X_1 - 15.75X_2 + 21.69X_3 - 18.13X_1X_2 + 8.75X_1X_3 + 0.33X_2X_3 + 64.40X_1^2 - 1.73X_2^2 + 2.54X_3^2 \quad (4.3)$$

Yukarıdaki eşitlikten anlaşılacağı gibi hidrojen verimini etkileyen en etkili parametrenin sıcaklık olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra biyokütle konsantrasyonunun da önemli bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. DeneySEL parametrelerin hidrojen hacmi üzerine etkisini görebilmek için yüzey yanıt grafiği çizilmiştir (Şekil 4.18). Şekil 4.18a ve 4.18c' ye bakıldığında akış hızının düşmesi ile birlikte hidrojen veriminin arttığı görülmüştür. Sonuçlar ayrıca sabit bir biyokütle konsantrasyonunda sulu faz reformlama sıcaklığının 200' den 270°C' ye çıkarılmasıyla da hidrojen veriminde önemli bir artış olduğunu göstermiştir (Şekil 4.18a).

Sulu faz reformlama tekniği ile organik materyallerden hidrojen üretmede başlıca organik materyallerin dehidronejasyonu ve su-gaz değişim reaksiyonları etkilidir. Yüksek sıcaklıklarda, organik materyallerin C-H, C-C, O-H bağlarının kırılması düşük sıcaklıklara göre daha fazla gerçekleşir ki bu da daha fazla hidrojen ve diğer gaz ürünlerin oluşumuna etki eder. Gursahani ve ark., C-C bağlarının katalizör yüzeyine adsorbe olduğunu ve bu bağların kırılmasının bir sonucu olarak katalizör yüzeyinde ara ve son ürünler oluştuğunu söylemişlerdir. Bu ara ürünlerden CO (ya da diğer gaz ürünleri) ve hidrojen oluşmaktadır. Karbonmonoksit su-gaz değişim reaksiyonu ile birlikte H₂ ve CO₂' yedönüşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda organik maddelerin dehidrojenasyonun ve su-gaz değişim reaksiyonunun daha etkin gerçekleşmesi nedeniyle hidrojen veriminin arttığı düşünülmektedir. (Şekil 4.1a ve 1b). Dehidrojenasyon ve su-gaz değişim reaksiyonları endotermik reaksiyonlardır (CO + H₂O → CO₂ + H₂; ΔH° = 41.0 kJ/mol) ve yüksek sıcaklıklarda daha etkilidirler. Tüm APR çalışmalarımızda, hidrojen ile karşılaştırıldığında CO

miktarının göz ardı edilebilir düzeyde olması daha önce bahsedildiği gibi su-gaz değişim reaksiyonunun daha etkin gerçekleşmesi ile ilgilidir.



Şekil 4.18. Hidrojen hacmi yüzey yanıt grafiği

- a) Sabit biyokütle konsantrasyonunda (2500 mg/L, C); sıcaklık (°C) ve akış hızı (ml/dk)
- b) Sabit akış hızında (0.65 ml/min); sıcaklık (°C) ve biyokütle konsantrasyonu (mg/L, C)
- c) Sabit sıcaklıkta (235°C); akış hızı (ml/dk) ve biyokütle konsantrasyonu (mg/L, C)

CHN elementel analiziyle sorghum materyalinde %44.54 karbon, %41,34 oksijen olduğu saptanmıştır. Hidrojen seçiciliği hidrokarbonlarda C:O stokiyometrisi 1:1 olduğunda ve $H_2:C$ oranı >1 olduğunda artmaktadır (Cortright ve ark., 2002; Huber ve ark., 2003). Sorghum materyalinde C:O oranı 1,08' dir. Daha önceki çalışmalarda C-C bağlarının karbona bir oksijen atomu bağlandığında zayıfladığını böylece biyokütleden daha kolay H_2 ve CO ayrılabilirdiği belirtilmiştir (Tokarev ve ark., 2010).

Buna ek olarak, akış hızının artması daha düşük hidrojen verimi göstermiştir. Yüksek akış hızlarında biyokütle hidrolizatı katalizör ile daha az etkileşim gösterdiğinden daha düşük hidrojen verimi göstermektedir.

Biyokütle konsantrasyonu hidrojen verimi üzerinde etkili olan bir diğer parametredir. Çalışmamızda artan biyokütle konsantrasyonu ile birlikte hidrojen veriminin arttığını söyleyebiliriz (Şekil 4.18b). Şekil 4.18c sabit sıcaklıkta (235°C) hidrojen verimi üzerine biyokütle konsantrasyonu ve akış hızının etkisi gösterilmiştir. Artan biyokütle konsantrasyonu ile birlikte hidrojen verimi artmış ancak artan akış hızı ile birlikte hidrojen verimi azalmıştır. Daha düşük akış hızlarında hidrolizat ve katalizör etkileşim süresi daha uzundur. Diğer taraftan sorghum hidrolizatının APR süresi boyunca oluşan hidrojen başlangıç substrat ve ara ürün bileşiklerinin C-C ve C-O bağlarının hidrojenolizi ile harcanıyor olabilir. Ayrıca hidrojen APR süresince birçok yan reaksiyona da katılıyor olabilir. Bu reaksiyonların olabilirliğine karşın Raney nikel katalizörü varlığında hidrojen veriminin yüksek olduğu gözlenmiş ve akış hızı azaltıldığında hidrojen veriminin arttığı bulunmuştur.

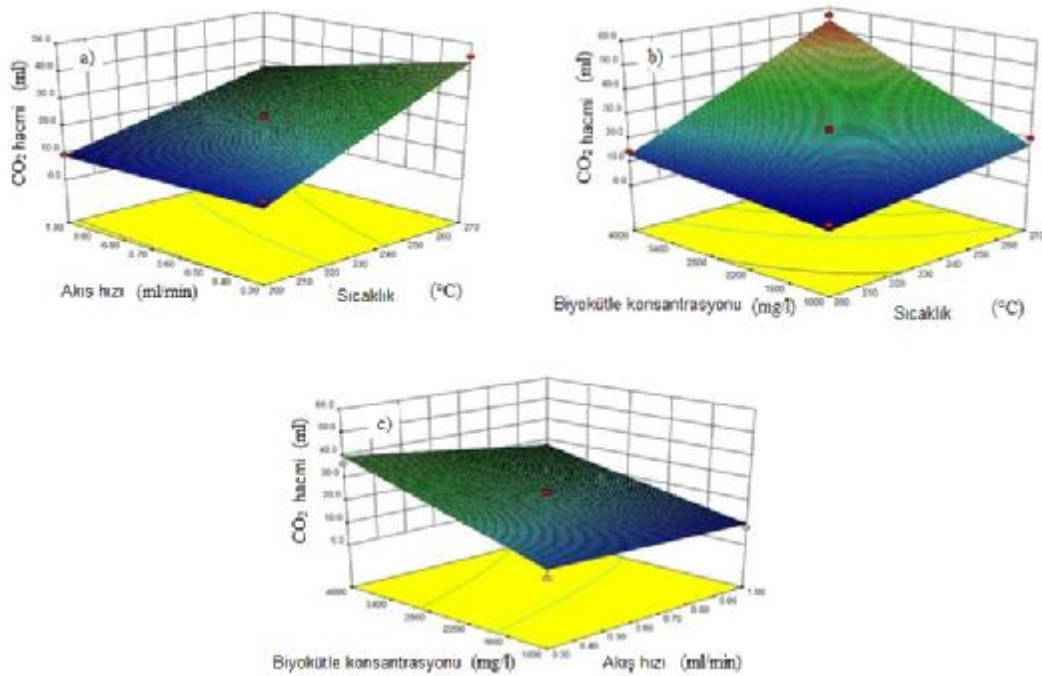
Özetle, deneysel çalışmalar ve Eşitlik 3 hidrojen verimi üzerine biyokütle konsantrasyonun, akış hızı ve bunların çeşitli kombinasyonlarının ikincil önemli parametreler olduğunu gösterirken sıcaklığın ana faktör olduğunu göstermiştir. Yüksek sıcaklıklarda metan oluşum reaksiyonları azalmaktadır ve çözünmüş organik substratların doğrudan dehidrajenasyon ve su-gaz değişim reaksiyonlarının bir sonucu olarak yüksek miktarda hidrojen üretilmektedir. Yüksek oranda hidrojen verimi sıcaklık arttırılarak ya da akış hızı düşürülerek sağlanabilir.

4.5.2. Karbondioksit Verimi İçin Model Denklemi

Deneysel tasarımlara uygun olarak yapılan deneylerde elde edilen karbondioksit verimleri regresyon analizine tabi tutularak, aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir.

$$Y_{\text{Karbondioksit verimi}} = 22.72 + 13.15X_1 - 4.00X_2 + 11.08X_3 - 3.57X_1X_2 + 7.58X_1X_3 - 2.08X_2X_3 \quad (4.4)$$

Sorghum hidrolizatının farklı sıcaklıklardaki sulu faz reformlaması sonucu oluşan ikinci ana gaz karbondioksittir. Regrasyon analizini inceleyecek olursak (Eşitlik 4) sıcaklığın ve biyokütle konsantrasyonunun karbondioksit verimi üzerine pozitif bir katkısı vardır. Katsayılar incelendiğinde akış hızının negatif bir değer sahip olduğu görülmektedir ki akış hızının azalmasıyla birlikte karbondioksit veriminde bir artış olduğu gözlenmiştir. Parametrelerin karbondioksit hacmi üzerine etkisini görebilmek için yüzeyi yanıt grafiği çizilmiştir (Şekil 4.19).



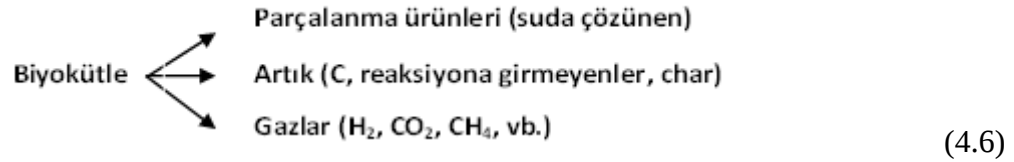
Şekil 4.19. Karbondioksit hacmi yüzey yanıt grafiği

- a) Sabit biyokütle konsantrasyonunda (2500 mg/L, C); sıcaklık (°C) ve akış hızı (ml/dk)
- b) Sabit akış hızında (0.65 ml/min); sıcaklık (°C) ve biyokütle konsantrasyonu (mg/L, C)
- c) Sabit sıcaklıkta (235°C); akış hızı (ml/dk) ve biyokütle konsantrasyonu (mg/L, C)

Şekil 4.19a' dan da görüldüğü üzere sabit biyokütle konsantrasyonunda APR sıcaklığının 200' den 270°C ye çıkarılmasıyla birlikte CO₂ veriminde önemli bir artış olmuştur. Şekil 4.19b ise CO₂' nin biyokütle konsantrasyonun ve sıcaklığın bir fonksiyonu olduğunu göstermektedir. Gaz fazı içindeki CO₂, biyokütle konsantrasyonu ve sıcaklığı arttırıldığında artmaktadır. Bu sonuçlar yüksek

sıcaklıklarda daha fazla bağ kopma (dehidrojenasyon) reaksiyonlarının gerçekleştiğini ve böylelikle gaz fazı içindeki CO₂ miktarını arttığını belirtmektedir.

Ayrıca sorghum hidrolizatının tüm APR çalışmalarında diğer gaz ürünlerinden daha az miktarda CH₄ (0,1-6,5 v/v %) içerdiği gözlenmiştir. Deneysel çalışmalar sıcaklığın yükseltilmesiyle CH₄ veriminde bir azalma olduğunu açığa çıkarmıştır. Yüksek çalışma sıcaklığımız olan 270°C' de CH₄ verimi oldukça düşüktür (<0,5 v/v %). APR süresince CH₄ gaz ürünleri içeren ürünler ve gazlaşmayan karbon materyali her ikisinin de hidrojen ile reaksiyona girmesi sonucu oluşmaktadır (Cotright ve ark., 2002; Xie ve ark., 2011; Lwin ve ark., 2000).



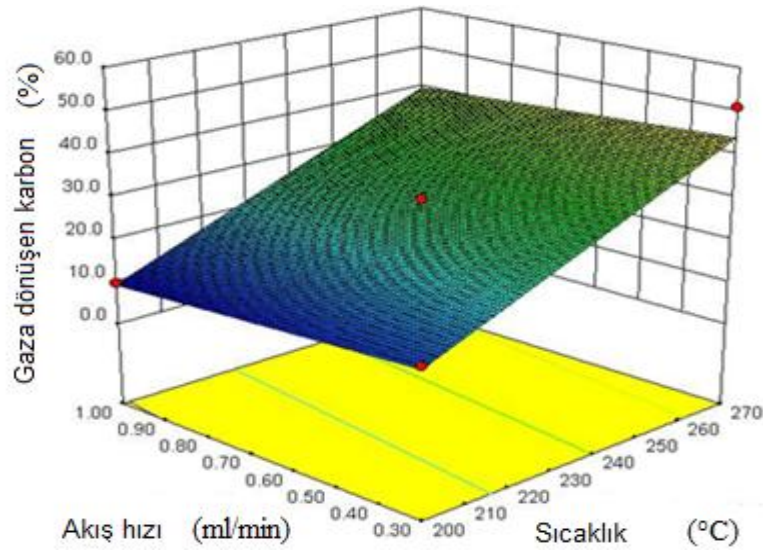
Eşitlik 7,8 ve 9 ekzotermik reaksiyonlardır ki yüksek sıcaklıklarda CH₄ oluşum olasılığının termodinamik açıdan zayıf olduğunu gösterir.

4.5.3. Gaza Dönüşen Karbon İçin Model Denklemleri

Yapılan deneylerde elde edilen gaza dönüşen karbon verimleri regresyon analizine tabi tutularak, aşağıdaki eşitlik elde edilmiştir.

$$Y_{\text{gaza dönüşen karbon}} = 26.73 + 15.20X_1 - 2.09X_2 - 5.64X_3 \quad (4.5)$$

Gaz ürünlerine dönüşen karbonun yüzdeleri Şekil 4.20' de gösterilmiştir.



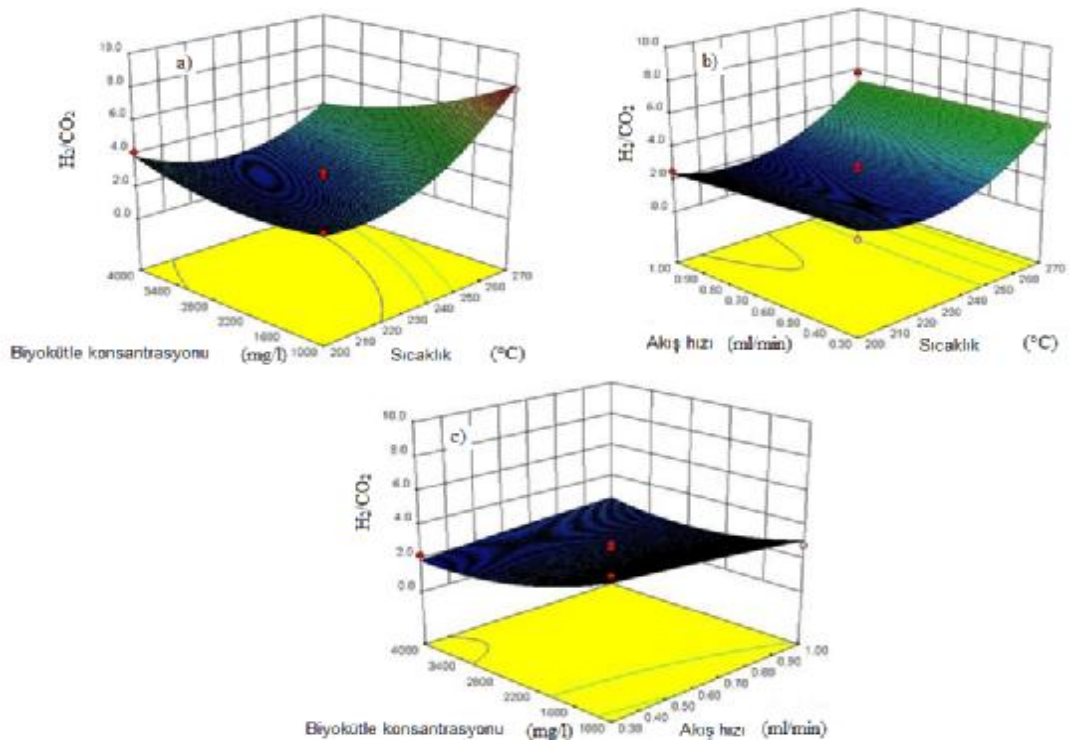
Şekil 4.20. Gaza dönüşen karbon yüzdesi yüzey yanıt grafiği (Sabit biyokütle konsantrasyonunda (2500 mg/L, C); sıcaklık (°C) ve akış hızı (ml/dk))

Görüldüğü gibi proseste sıcaklık karbonun gaz ürünlerine dönüşümü için ana faktördür. Eşitlik 5' e bakıldığında karbonun gaz ürünlerine dönüşüm yüzdesi üzerine biyokütle konsantrasyonunun ve akış hızının etkisi sıcaklık parametresi ile karşılaştırıldığında daha düşüktür. Sonuçlar biyokütlenin ~%50' sinin gaz ürünlerine dönüştüğünü ortaya koymuştur. Sorghum hidrolizatının gazlaşmayan karbonları sıvı fazda parçalanma ürünleri ve bazı artıkları (reaksiyona girmeyen, katı atık (char), vb) bırakmaktadır.

4.5.4. H₂/CO₂ Oranı İçin Model Denklemi

Farklı APR koşullarında H₂/CO₂ oranı elde edilmiştir ve parametrelerin bu oran üzerine etkisini görebilmek için cevap yüzey yanıt grafiği çizilmiştir (Şekil 4.21).

En yüksek H_2/CO_2 oranı (7,9) sorghum hidrolizatının toplam organik karbon içeriği (1000mg/L, C), 270°C’ de elde edilmiştir (Şekil 4.4a) Deneysel çalışmalar çalışılan biyokütle konsantrasyonunun konsantre olmaması ve sıcaklığın yüksek H_2/CO_2 oranı elde etmek için biyokütlenin organik bileşenleri arasındaki bağı kırarak kadar yüksek olması gerektiğini ortaya çıkarmıştır. Diğer taraftan, Şekil 4.21b ve 4.21c’ den görüldüğü üzere H_2/CO_2 oranı üzerine akış hızının etkisi çok azdır.



Şekil 4.21. H_2/CO_2 oranı yüzey yanıt grafiği

- a) Sabit biyokütle konsantrasyonunda (2500 mg/L, C); sıcaklık (°C) ve akış hızı (ml/dk)
- b) Sabit akış hızında (0.65 ml/min); sıcaklık (°C) ve biyokütle konsantrasyonu (mg/L, C)
- c) Sabit sıcaklıkta (235°C); akış hızı (ml/dk) ve biyokütle konsantrasyonu (mg/L, C)

Sonuçlar açıkça göstermektedir ki APR çalışma sıcaklığı sabit tutulduğunda, herhangi bir biyokütle konsantrasyonunda farklı akış hızlarında çalışıldığında H_2 ve CO_2 oluşum hızı birbirine çok yakındır. Yüksek sıcaklıklarda dehidrojenasyon ve C-C bağı kırılmasının C-O bağı kırılmasından daha etkili olduğu kabul bilinmektedir.

Dahası, yapılan gaz analizlerinde hiç CO pikine rastlanmamasından dolayı Raney Ni 2400 katalizörü ile yapılan deneylerde su-gaz değişim reaksiyonun oldukça etkin olduğu söylenebilir. Raney Ni katalizörünün bu kadar etkin bir katalizör olması daha yüksek metal dispersiyonuna sahip olmasından ve katalizör partiküllerinin dış yüzeyinde oldukça aktif bölgelerinin olmasından kaynaklanıyor olabilir (Azadi ve ark., 2012).

Özetle, yapılan çalışma sonucunda sorghum hidrolizatından sulu faz reformlama yöntemi ile hidrojen üretimi için biyokütle konsantrasyonu ve akış hızı ikincil önemli faktörler iken sıcaklık ana faktördür. Yüksek sıcaklıklarda metanizasyon baskılanmakta ve çözölmüş organik substratların cracking ve su-gaz değişim reaksiyonlarının bir sonucu olarak yüksek miktarlarda H₂ üretilebilmektedir. H₂ ve CO₂ üretim hızları sıcaklık sabit tutulduğunda farklı akış hızlarında birbirine çok yakındır. CO₂ biyokütle konsantrasyonu ve sıcaklık arttırıldığında artmaktadır. Karbonun gaz ürünlerine dönüşüm verimi başlıca proses sıcaklığına bağlıdır. Yüksek sıcaklıklarda (270°C) karbonun gaz ürünlerine dönüşümü yaklaşık ~%50' dir. Düşük sıcaklıklarda bu oran düşüktür.

4.6. Biyokütlenin Sıvılaştırılması

4.6.1. Sıcaklığın Etkisi

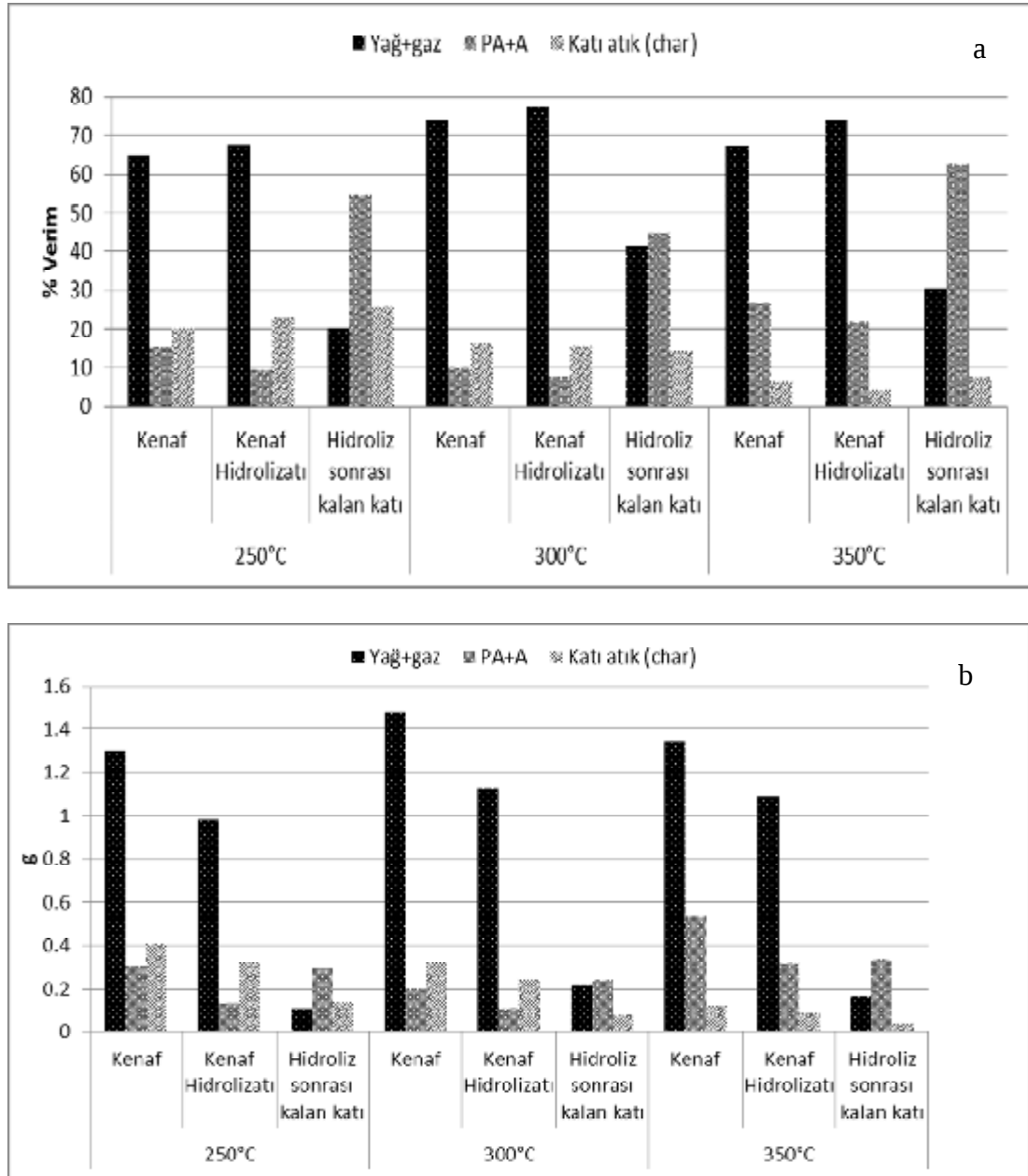
Biyokütle ve biyokütle atık maddelerin sıvılaştırma işlemleri, proses sıcaklığı, basınç, besleme hızı, sıvılaştırmada kullanılan gazın cinsi, reaksiyon süresi, ısıtma hızı, karıştırma hızı, katalizör miktarı ve tipi, çözöcü tipi ve miktarı gibi parametrelerin etkili olduğu karmaşık işlemlerdir.

Bu çalışmada i) kenaf biyokütlesi, ii) hidrolizatı ve iii) hidroliz sonrası hidroliz olmadan kalan katı maddenin tetralin (biyokütle/tetralin oranı 1/2) ve katalizör (Ru/Karbon ve Pt/Alümina) eşliğinde 250, 300 ve 350°C' de 50 bar (750 psi) (oda koşullarında) sabit H₂ basıncı altında sıvılaştırılma işlemi gerçekleştirildi.

Şekil 4.22a' da kenaf, kenaf hidrolizat ve hidroliz olmadan kalan katının sıvılaştırılmasına ait ürünlerin % dağılımları verilmiştir. Kenaf ile yapılan deneylerde,

sıcaklığının 250°C' den 300°C' ye arttırılmasıyla yağ+gaz ürünlerinde artış gözlenmektedir (Şekil 4.22a). Sıcaklığın 300 °C' den 350 °C' ye arttırılmasıyla birlikte yağ+gaz dönüşümünde %7' lik (%74,0' dan % 67,2' ye) bir azalma söz konusudur. Sonuçlardan da görüldüğü gibi en çok yağ+gaz oluşumu 300 °C sıcaklıkta yapılan sıvılaştırma deneylerinden elde edilmektedir. Sıcaklığının 250 °C' den 300 °C' ye kaldırılmasıyla PA+A oluşumu azalmakta, sıcaklığın 350°C' ye arttırılmasıyla PA+A miktarı da artmaktadır. Sıvılaştırma sıcaklığının 250 °C' den 350 °C' ye arttırılmasıyla char miktarında önemli miktarda azalma (% 20' den % 6' ya) gözlenmiştir (Şekil 4.22a).

Lignoselilozik biyokütle yüksek sıcaklıklarda kararlı değildir ve sıvılaştırma işleminde radikalik ara ürünlere dönüşmektedir. Oluşan radikalik ara ürünler hidrojenin atmosferinde yapılan sıvılaştırma işleminde hidrojenle birleşerek daha kararlı ve küçük moleküllü ürünleri oluşturmakta veya kendi aralarında yeniden birleşerek daha büyük polimerik ürünler oluşturabilmektedir (Demirbaş, 2000). Küçük molekül yapılı ürünler yağ+gaz fraksiyonunu oluşturmaktadırlar. Kenaf bitkisinin ısıl bozunması sonucu oluşan serbest radikaller hidrojen ile stabilize edilmektedir. Sıcaklık arttıkça oluşan serbest radikaller hızla artmakta ve stabilize olmaları için gerekli hidrojen miktarı da artmaktadır. Stabilize olmamaları halinde polimerleşerek yüksek molekül ağırlıklı ürünler (asfalten, katı atık (char)) oluştururlar. Yapılan çalışmada sıcaklığın artmasıyla birlikte kenaf bitkisi için dönüşüm asfalten+preasfalten yönünde olmuştur. Artan sıcaklıkla birlikte katı atık (char) oluşumunda azalış, asfalten+preasfalten oluşumunda bir artış görülmüştür. Artan sıcaklık ile char veriminin düşüşü ve asfalten+preasfaltenin veriminin artışı, sıcaklık artışıyla dönüşümün arttığı ve asfalten+preasfalten ürünlerinin oluşum reaksiyonlarının hızlandığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.22. Kenafın, kenaf hidrolizatının ve hidroliz sonrası kalan katının farklı sıcaklıklarda Ru/karbon katalizörü ile sıvılaştırmasıyla elde edilen ürünlerin, a) % dağılımı, b) g cinsinden miktarı

Hidrolizat materyali kullanılarak yapılan deneylerde susuz 2 g hidrolizat reaktöre aktararak sıvılaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Hidrolizat daha çok biyokütlede suda çözünür karbohidratlarını içermektedir. Hemiselüloz ve selüloz ilk olarak daha düşük moleküler ağırlıklı bileşenlere dönüşür. Hidroliz işlemi hemiselüloz ve selülozdeki hidrojen bağları kırılır ve şeker bileşenlerine dönüşür

(pentoz ve heksozlar). Selüloz oksijen içermekte ve polimerik bir madde olduğundan yüksek basınçta meydana gelen parçalanma sonrası oluşan ürünleri de oksijenli bileşikler olduğunda bu maddeler polar yapıdadırlar. Polar olmaları nedeniyle suda çözünenler çoğunlukla bu bileşenlerin küçük molekül ağırlıklı asitler, ketonlar ve benzeri bileşikler olduğu tahmin edilmektedir. Kenaf bitkisine göre hidrolizat çözeltisinde daha düşük moleküler ağırlığa sahip bileşenler olduğu söylenebilir ve bu bileşenler depolimerizasyon ve deoksijenasyon reaksiyonları sonucu daha küçük parçalara ayrılarak yağ+gaz bileşen miktarını arttırabilirler.

Bu bileşenleri içeren hidrolizat farklı sıcaklıklarda sıvılaştırma işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 4.22). Elde edilen sonuçlara göre kenaf hidrolizatı kullanıldığında en fazla sıvı ürün verimi (yağ+gaz) 300°C’ de yapılan deneyde görülmüştür (%77,2). Bu değer 350°C’ de yapılan deneyde %74,2’ ye düşmüştür ve en az değere 250°C’ de ulaşmıştır (%64,8). En fazla katı atık (char) oluşumu (%22,9) 250°C’ de gözlenirken, en fazla asfalten+preasfalten oluşumu (%21,6) 350°C’ de gözlenmiştir. Asfalten+preasfalten miktarı sıcaklığın 250°C’ den 300°C’ ye artmasıyla önce azalmış, sıcaklığın 300°C’ den 350°C’ ye artmasıyla (%14 oranında) azalmıştır.

Hidroliz sonrası kalan katı ürününün hidroliz sıcaklığına bağlı olarak değişik oranlarda inorganik maddeleri, çözünmemiş organik katıları ve organik bileşenlerin ısı bozunması sonucunda oluşmuş karbonlu atıkları içerdiği tahmin edilmektedir (Pindoria ve ark., 1999; Murvvanashyaka ve ark., 2001). Ayrıca kullanılan hidroliz sonrası kalan katının lignin içeriği bakımından zengin olduğu söylenebilir. Hidroliz sonrası kalan katının sıvılaştırmasından elde edilen yağ+gaz verimi diğer biyokütle formlarından (orijinal kenaf ve kenaf hidrolizatından) elde edilenden daha azdır. Bunun sebebi kullanılan materyalin yüksek oranda lignin ve ısı bozunmaya dayanıklı ürünler içermesidir. Sıcaklığın arttırılması ile birlikte ligninin bozunma sıcaklığı doğrultusunda katı atık (char) veriminde azalma görülmüştür (Şekil 4.22a).

Yapılan çalışmalar sonucunda sıvı ürün veriminin 300°C’ ye kadar arttığı daha sonra ise sıcaklık artışı ile birlikte meydana gelen ikincil reaksiyonlar nedeniyle azaldığı gözlenmektedir. Ayrıca gram cinsinden (Şekil 4.22b) oluşan ürün dağılımları incelendiğinde en yüksek yağ+gaz verimi 300°C’ de kenafı sıvılaştırılmasından elde edilmiştir.

4.6.2. Katalizörün Etkisi

Biyokütlenin sıvılaştırılmasında katalizörün etkisini incelemek için iki farklı katalizör kullanılarak bir seri sıvılaştırma deneyleri yapılmıştır. Biyokütlenin tüm formları (orijinal kenaf, kenaf hidrolizatı ve hidroliz olmadan kalan katı artık) kullanılarak Pt/Alümina ve Ru/Karbon destekli katalizörlerin sıvılaştırmaya etkisi incelenmiştir. Bu katalizörleri seçmemizin nedeni bu katalizörlerin oksijenli bileşenleri hidrokarbonlara indirgemedi yüksek aktivitelere sahip olmalarıdır (Duan ve Savage., 2011). Deneylerde 2 g biyokütle materyali kullanıldı. Sıvılaştırma deneyleri 350°C sabit sıcaklık ve 50 bar (750 psi) H₂ basıncı altında tetralin varlığında (biyokütle /tetralin oranı 1:2) 1 saat süreyle gerçekleştirildi. Sıvılaştırma işleminden elde edilen sonuçlar Şekil 4.23' te gösterilmektedir. Orijinal kenaf ve kenaf hidrolizatının kullanıldığı sıvılaştırma deneylerinde en fazla yağ+gaz verimi Ru katalizörünün kullanıldığı deneylerden elde edilmiştir. En fazla yağ+gaz verimi kenaf hidrolizatının Ru/Karbon katalizörü ile sıvılaştırılmasından elde edilmiştir (%74,2). Aynı koşullarda hidrolizatın Pt/Alümina katalizörü eşliğinde sıvılaştırılmasından elde edilen yağ+gaz verimi %60,5' tir. Hidroliz sonrası kalan katının sıvılaştırma işleminde ise en fazla yağ+gaz oluşumu Pt/Alümina katalizörünün kullanıldığı deneyden elde edilmiştir. Ru/Karbon katalizörünün kullanıldığı deneyden elde edilen yağ+gaz miktarı % 30,4 iken Pt/Alümina katalizörünün kullanıldığı deneyde bu değer % 68,7' tir. Hidroliz sonrası kalan katının lignin içeriğinin fazla olması ve bu katının Pt katalizörü varlığında daha fazla yağ+gaz ürünlere dönüşümü Pt katalizörünün lignin içeriği zengin biyokütlenin sıvılaştırılmasında daha etkili olduğunu göstermektedir.

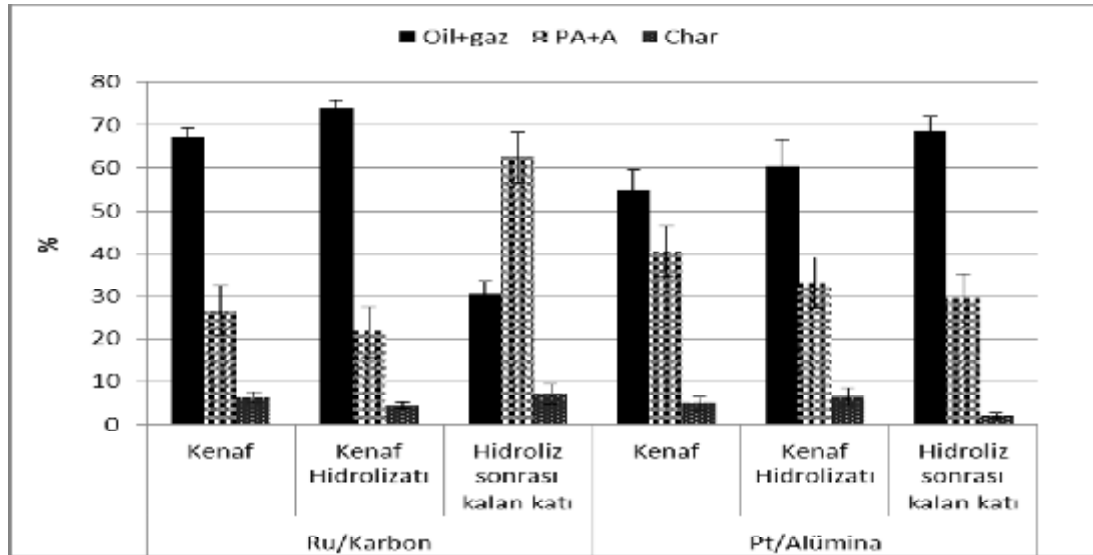
En fazla PA+A oluşumu (%62,5) Ru/Karbon katalizörünün hidroliz sonrası kalan katının sıvılaştırılması deneylerinden elde edilmektedir (Şekil 4.23). En az PA+A oluşumu (%21,6) ise yine Ru/Karbon katalizörünün kullanıldığı hidrolizatın sıvılaştırılmasından elde edilmektedir.

Hem Ru hem de Pt katalizörünün kullanıldığı bütün deneylerde katı atık (char) oluşumu diğer ürünlere kıyasla daha az miktarlarda (%2-7) oluşmaktadır.

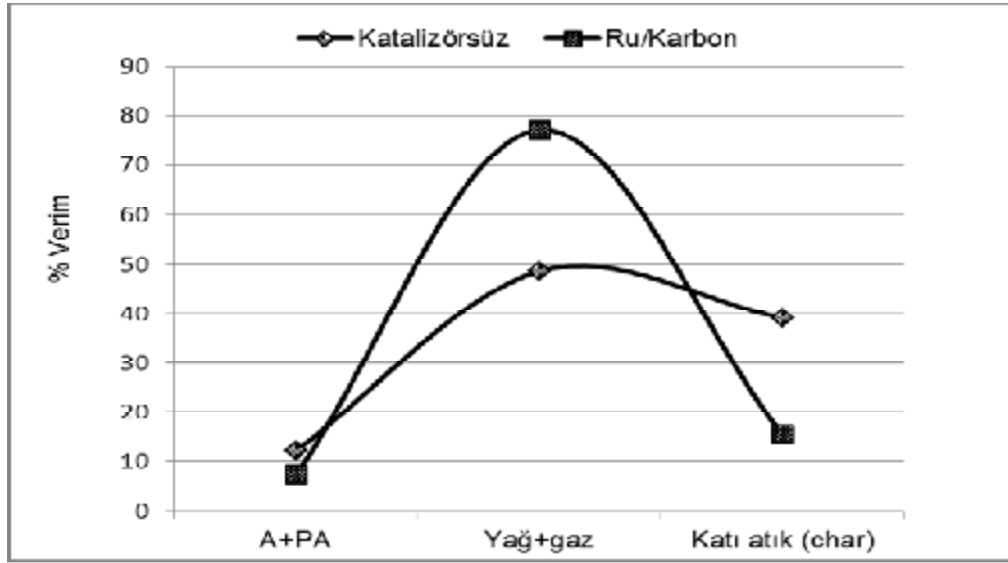
Sonuçlara bakılarak Ru katalizörünün genel olarak sıvı ürün elde edilebilmesinde Pt/Alümina katalizörüne göre daha etkili olduğu söylenebilir.

Yapılan çalışmalar sonucunda en etkin biyokütle formunun hidrolizat olduğu saptanmıştır. En etkin dönüşüm 300°C’ de, Ru/Karbon katalizörü ile 1:2 oramda tetralin çözücüsünün kullanıldığı kenaf hidrolizatından elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalar bu sıcaklıkta ve hidrolizat kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.24’ te kenaf hidrolizatının katalizörlü (Ru/Karbon) ve katalizörsüz ortamda sıvılaştırılmasından elde edilen ürünlerin yüzde dağılımı verilmiştir. Sıvılaştırma deneyleri 300°C’ de çözücü (biyokütle miktar/tetralin oranı 1:2) varlığında 50 bar (750 psi) H₂ basıncı altında 1 saat süre ile yapılmıştır. Şekil 4.24’ teki sonuçlardan da görüldüğü gibi katalizör kullanımının yağ+gaz verimine önemli bir katkısı olduğu görülmüştür. Katalizör kullanılmadan yapılan deneylerde yağ+gaz verimi %48,6 iken katalizör kullanımı ile bu değer %77,2 olarak bulunmuştur. Char ve asfalten+preasfalten verimi incelendiğinde ise katalizörlü deneylerde bu iki ürünün veriminde katalizörsüz yapılan deneylere kıyasla yaklaşık 2 kat daha az ürün elde edildiği gözlenmiştir.



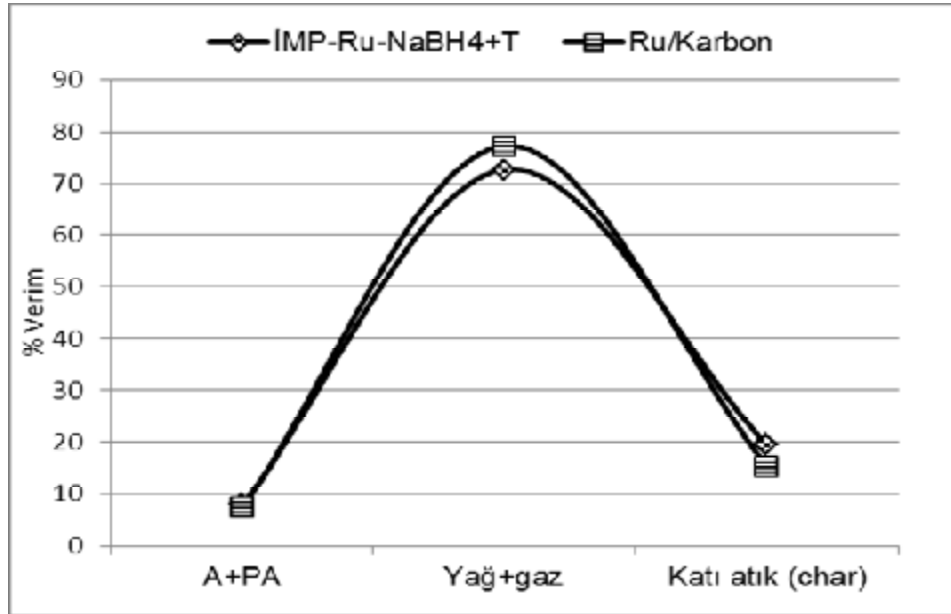
Şekil 4.23. Kenafın, kenaf hidrolizatının ve hidroliz sonrası kalan katının 350°C’ de Ru/karbon ve Pt/Alümina katalizörü ile sıvılaştırmasıyla oluşan ürünlerin % dağılımı



Şekil 4.24. Kenaf hidrolizatının katalizörsüz ve katalizörlü olarak sıvılaştırılması sonucu elde edilen ürünlerin % dağılımı

Çalışmada kendi laboratuvarlarımızda hazırladığımız “IMP-Ru-NaBH₄+T” katalizörünün sıvılaştırmaya etkisi incelenmiştir. Katalizör hazırlanırken Norit Elorit aktif karbon destek materyali kullanılmış destek materyali üzerine rutenyum bileşiği impregnasyon yöntemi ile yüklenmiştir. Daha sonra sırasıyla önce NaBH₄ ve termal indirgeme işlemleri uygulanmıştır. Sıvılaştırma deneyleri 300°C’ de çözücü (biyokütle miktarı/tetralin oranı 1:2) varlığında 50 bar (750 psi) H₂ basıncı altında 1 saat süre ile İmp-Ru-NaBH₄+T katalizörü kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.25’ te gösterilmiştir.

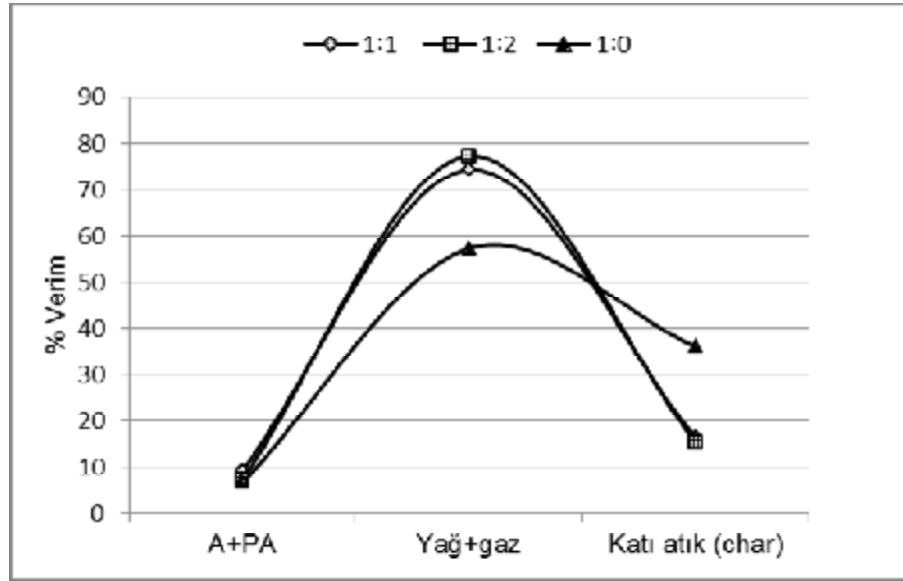
Şekil 4.25’ te görüldüğü üzere ticari olarak temin ettiğimiz Ru/Karbon katalizörü kullanılarak yapılan deneylerde yağ+gaz verimi %77,2 iken, geliştirdiğimiz İMP-Ru-NaBH₄+T katalizörü ile yapılan deneyde yağ+gaz verimi %72,7’ dir. Asfaltan+preasfaltan verimi açısından bu iki katalizörü karşılaştırdığımızda ise aralarında önemli bir farkın olmadığı görülmüştür. İMP-Ru-NaBH₄+T katalizörü ile gerçekleştirilen deneylerde katı atık (char) oluşumu ticari katalizöre göre (Ru/Karbon) %4 daha fazladır (15,4’ ten 19,4’ e aştı). Özetle hazırlanan katalizörün ticari katalizör kadar iyi aktivite gösterdiği söylenebilir.



Şekil 4.25. Kenaf hidrolizatının Ru/Karbon ve İMP-Ru-NaBH₄+T katalizörleri ile sıvılaştırılması sonucu elde edilen ürünlerin % dağılımı

4.6.3. Çözücü (tetralin) Miktarının Etkisi

Çözücü olarak kullanılan tetralinin kenaf biyokütlesinin sıvılaştırılmasında ürün dağılımına etkisini incelemek için bir seri sıvılaştırma deneyleri yapılmıştır. Tetralinin kullanımının temel sebebi, iyi bir hidrojen veren çözücü olmasıdır. Katalizör etkisi incelendikten sonra çözücü miktarının etkisini incelemek için yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürün kompozisyonu Şekil 4.26' da verilmiştir. Çalışmalar 300°C' de 2 g biyokütle hidrolizat kullanılarak katalizörlü olarak 50 bar (750 psi) H₂ basıncı altında 1 saat süreyle yapılmıştır. Çalışmada tetralin/biyokütle oranı 1:1 ve 1:2 olarak belirlendi. Tetralinin serbest radikal oluşumunu stabilize ederek, onların kondensasyon reaksiyonları ile ağır moleküllere dönüşümünü engellediği bilinmektedir. Yeterli H/C oranı ile sıvı ürünler elde etmek için sıvılaştırma deneyleri hidrojen basıncı altında veya hidrojen veren çözücü ile yapılmalıdır.



Şekil 4.26. Kenaf hidrolizatının farklı oranlarda tetralin kullanılarak sıvılaştırılması sonucu elde edilen ürünlerin % dağılımı

Şekil 4.26' daki sonuçlardan da görüldüğü gibi tetralin kullanımının yağ+gaz verimine önemli bir katkısı olduğu görülmüştür. Tetralin kullanılmadan yapılan deneylerde oil+gaz verimi %57,2 iken tetralin kullanımı ile bu değerde artış gözlenmiştir. Çalışmalar sonucunda Şekil 4.26 incelendiğinde çözücü miktarının 1:1 veya 1:2 olması sıvı ürün kompozisyonunda önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. Çözücü miktarı 1:1 kullanıldığında elde edilen oil+gaz verimi %74,3 iken çözücü miktarının arttırılmasıyla yağ+gaz veriminde çok önemli bir değişiklik gözlenmemektedir. Bu sonuçlar tetralin/biyokütle oranının 1/1 olduğu koşullarda tetralinin sıvılaştırmada hidrojen veren çözücü olarak yeterli olduğunu göstermektedir. Isıl bozunma ile oluşan serbest radikalleri stabilize etmek için gerekli hidrojenin bir kısmı moleküler hidrojen, diğer bir kısmı da tetralinin verdiği hidrojen ile sağlanmaktadır. Bunun sonucunda oluşan serbest radikallerin polimerleşmesi engellenerek yağ+gaz veriminin düşmesini önlenmektedir. Radikaller tetralin gibi hidrojen verici çözücüler varlığında stabilize olabilirler.



Şekil 4.27. Tetralinin hidrojen transferi

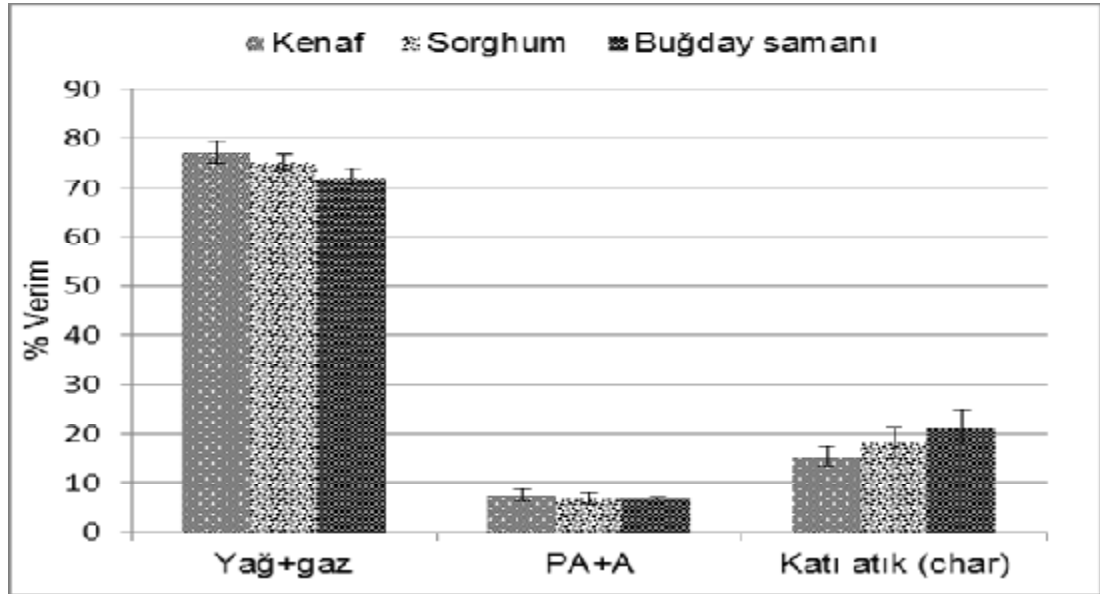
4.6.4. Biyokütlenin Etkisi

Farklı biyokütle materyallerinin sıvılaştırma özelliklerinin incelenmesi için kenaf, buğday samanı ve sorghum hidrolizatları Ru/C katalizörü kullanılarak 300°C ve 50 bar (750 psi) H₂ (oda koşullarında) atmosferinde sıvılaştırma deneyleri yapıldı. Deneylerde 2 g susuz biyokütle hidrolizatı ve çözücü olarak tetralin (biyokütle/tetralin oranı = 1/2) kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.7’ de gösterilmektedir. Kullanılan farklı biyokütle hidrolizat çözeltilerinin sıvılaştırmaya etkisi incelendiğinde üç farklı biyokütlenin kenaf, sorghum ve buğday samanının ürün kompozisyonu açısından aralarında çok önemli bir farkın olmadığı söylenebilir. Yağ+gaz miktarı kenaf, sorghum ve buğday samanı için sırasıyla %77,2, 75,1 ve 72,1’ dir.

Çizelge 4. 25. Biyokütle materyallerinin % nem ve kül analiz sonuçları

Materyal	NEM (%)	KÜL(%)
Buğday samanı	8,8	9,1
Kenaf	8,3	3,4
Sorghum (green GO)	10,4	7,9

Yüksek kül içeriği biyokütleyi yakıt olarak kullanmak için daha az çekici yaptığı bilinmektedir. Kullandığımız biyokütle çeşitlerinin nem ve kül analiz sonuçları Çizelge 4.25’ te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en az kül içeriğine sahip biyokütle kenaf iken en fazla kül içeriğine sahip biyokütle buğday samanıdır. Bu biyokütlelerin hidroliz edilerek sıvılaştırılması sonucu elde edilen ürünlerin kompozisyonu incelendiğinde (Şekil 4.28) en az kül içeriğine sahip kenafın en az katı atık (char) verimine en fazla kül içeriğine sahip buğday samanının ise en fazla katı atık (char) verimine sahip olduğu görülmüştür. Kül içeriğinin katı atık (char) verimi üzerine olumsuz bir etkisi olduğu söylenebilir.



Şekil 4.28. Çeşitli biyokütle hidrolizatlarının sıvılaştırılması sonucu elde edilen ürünlerin % dağılımı

4.6.5. Elementel Analiz Sonuçları

Sıvılaştırma proseslerinde kullanılan biyokütle materyallerinin CHN analizleri yapılarak biyokütlenin C,H, N ve O (farktan hesaplandı) içerikleri tespit edildi. Sonuçlar Çizelge 4.26’ da verilmiştir.

Çizelge 4.26. Biyokütle materyallerinin elementel analiz sonuçları

Materyal	Bileşenler					
	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	H/C	O/C
Kenaf hidrolizati	38,08	4,56	0,42	56,94	1,43	1,12
Sorghum hidrolizati	33,88	4,16	1,21	60,75	1,47	1,34
Buğday samanı hidrolizati	32,00	3,89	0,68	63,43	1,45	1,48
Kenaf	45,68	5,81	0,28	48,23	1,52	0,79
Kenaf hidroliz sonrası kalan katı	57,67	4,53	0,51	37,29	0,94	0,48
Sorghum	44,54	5,65	0,53	41,34	1,52	0,69
Buğday samanı	46,48	4,45	0,33	38,66	1,15	0,62

* farktan hesaplandı

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde en yüksek C yüzdeleri hidroliz işlemi sonrası kalan katı örnekten elde edilmiştir. Suda çözünen ürünlerin (hidrolizatın) oksijen içerikleri çözünmeden dolayı en yüksektir. Yüksek oranda karbonun varlığı üründe daha az katranın oluşacağını gösterir. Çünkü karbonun yüksek olması yakıttaki katran oluşumunu sağlayan uçucu madde miktarının azlığını gösterir

(Kaupp ve ark., 1984). Hidrolizat çözeltileri kullanılarak yapılan sıvılaştırma işlemi sonrasında C yüzdesi açısından en yüksek değere sahip kenaf hidrolizatından düşük miktarda katı atık (char) oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.28). Hidrolizatların C yüzdeleri ile katı atık (char) verimi arasında bir ters orantı söz konusudur (Şekil 4.28).

Ayrıca biyokütle materyalinden yakıt olarak faydalanmak için onun ısı içeriğini bilmek gerekmektedir. Isı içeriği, karbon içeriğinin baskın ve hidrojen değerinin gölgelendiği doğal yakıtların oksidasyon durumuna bağlıdır. Literatürde farklı odun türleri için Tillman (1978) HHV (high heating values) değerleri ile karbon içeriği arasında lineer bir ilişki olduğunu bulmuştur. Biyokütle yakıtları selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi çeşitli biyopolimerlerden oluşmuştur. HHV değerleri lignin içeriği arttıkça artmaktadır.

Daha önceki çalışmalarda (Demirbaş ve ark., 1997) çeşitli biyokütle materyallerinin, dizel yakıtların, yağların HHV değerlerini tahmin etmek için modifiye Dulong' s formülünü kullanmışlardır (Eşitlik 4.10)

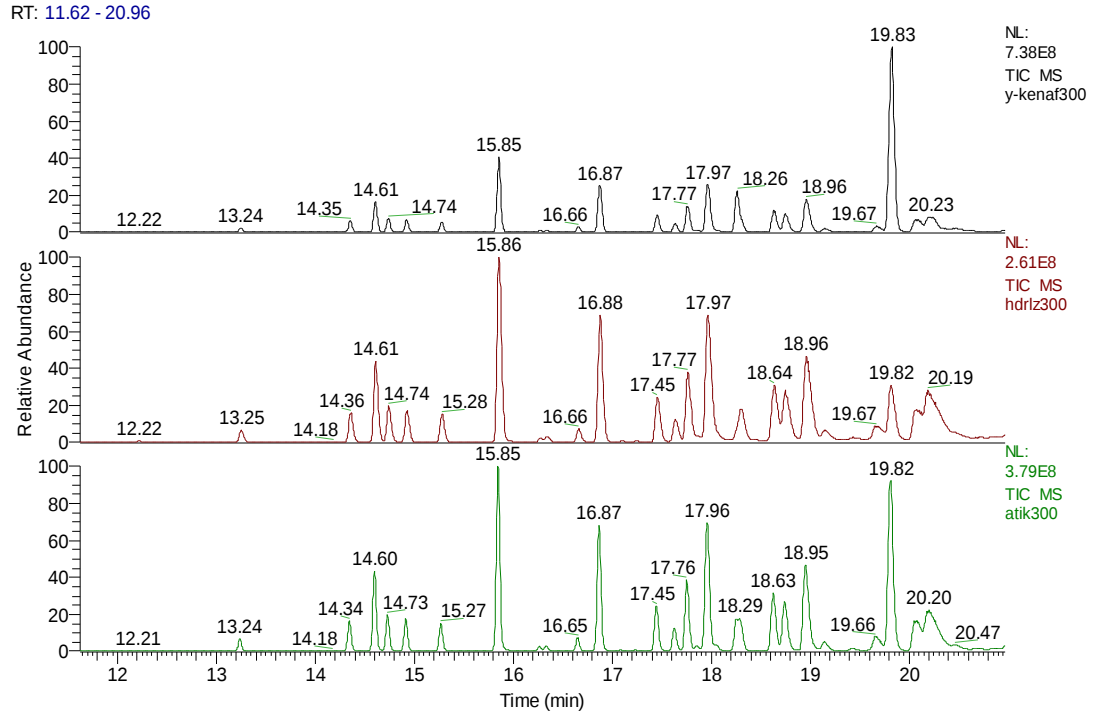
$$\text{HHV} = 0.335 (\text{C}) + 1.423 (\text{H}) - 0.154 (\text{O}) - 0.145 (\text{N}) \quad 4.10$$

Bu eşitlikte C, karbon yüzdesini, H, hidrojen yüzdesini, O, oksijen yüzdesini ve N azot yüzdesini ifade etmektedir. Yapılan elementel analiz sonucunda bulunan değerlerden yola çıkılarak kenaf, buğday samanı ve sorgum hidrolizatı için sırasıyla hesaplanan HHV değerleri 10,4, 6,4 ve 7,7 MJ/kg olarak bulunmuştur. Kenaf ve kenafın hidrolizi sonrasında kalan katının HHV değerleri sırasıyla 16,1 ve 19,9 MJ/kg olarak hesaplanmıştır. En yüksek C yüzdesine kenafın hidrolizi sonrası kalan katının sahip olduğu yukarıda belirtilmişti ve bu materyal en yüksek HHV değerine sahiptir. Bu da içeriğinde lignin miktarının diğer materyallere oranla daha fazla olduğunun bir göstermektedir. Ayrıca bu katının 300°C' de sıvılaştırılması sonucu (Şekil 4.23) en az yağ+gaz verimine ve en yüksek katı atık (char) verimine sahip olması da bu durumu desteklemektedir.

4.6.6. GC-MS Analizleri

Elde edilen sıvı ürünlerin yapılarını aydınlatmak için GC-MS analizleri yapılmıştır. Deney sırasında çözücü olarak kullanılan tetraline ait pikin alıkonma zamanı GC-MS’ te 20,5-23,5 dakikalar arasında gözlenmektedir. Tetraline ait sinyallerin toplam iyon kromatogramlarında yer almaması için kromatogramlar alıkonma süresi 20,5. dakikaya kadar ve 23,5. dakikadan sonra olmak üzere iki şekilde verilmiştir. Elde edilen kromatogramlar Şekil 4.29. ve Şekil 4.30’ da gösterilmektedir. GC/MS cihazı ile gerçekleştirilen analizlerde, gaz kromatograf kolonundan çıkan her maddenin MS spektrumu alınmış ve elde edilen spektrumlar cihazın kütüphanesindeki (NIST) spektrumlarla kıyaslanarak nitel saptamalar yapılmıştır.

Şekil 4.29’ daki GC/MS sonuçlarından görüldüğü gibi kenaf, kenaf hidrolizatu ve hidroliz sonrası kalan katının sıvılaştırılmasından elde edilen yağın içerikleri bir birine çok benzemektedir. Yani kalitatif açıdan değerlendirildiğinde elde edilen yağların kimyasal kompozisyonları arasında önemli fark yoktur. Kantitatif açıdan değerlendirildiğinde yağları oluşturan bileşenlerin miktarlarının aynı olmadığı kromatogramlardan anlaşılmaktadır. Sıvılaştırmadan elde edilen yağların kimyasal içerikleri Çizelge 4.27’ de verilmiştir. Yakıtı oluşturan bileşenlerin çoğu aromatik hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Aromatikler sıvı yakıtlarda bulunan önemli bileşiklerdendir. Elde edilen yakıtı oluşturan bileşenler yakıtın kalitesini doğrudan etkileyen bileşenlerce zengindir. Oluşan ürünler arasında benzen ve türevleri, indane, trans/cis-dekalin bulunmaktadır. Özellikle 1,2,4-trimetilbenzen endüstride jet yakıtlarında motora zarar verebilecek katı partiküllere engellemek adına kullanılan bir bileşiktir. Endüstriyel bir solvent olan cis ve trans-bisiklo[4.4.0]dekan bileşeni de yakıtlarda katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.



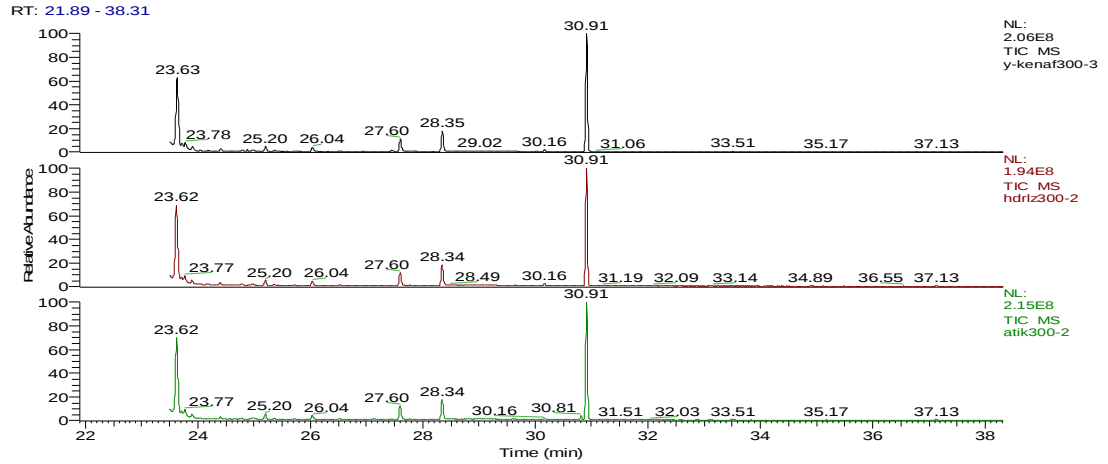
Şekil 4.29. Kenaf, kenaf hidrolizatı ve hidroliz sonrası kalan katının 300°C’ de sıvılaştırılması sonucu edilen yağın toplam iyon kromatogramları (alıkonma süresi 20,5. dakikaya kadar)

Çizelge 4.27. Kenaf, kenaf hidrolizatı ve hidroliz sonrası kalan katının 300°C’ de sıvılaştırılması sonucu edilen yağın GC/MS analiz sonuçları (alıkonma süresi 20,5 dakikaya kadar)

Alıkonma zamanı (dk)	Yağın kompozisyonu
13.24	7,7-dimetilsikloheptatrien
14.35	n-propilbenzen
14.61	1-etil-3-metilbenzen
15.27	1-etil-4-metilbenzen
15.85	1,2,4-trimetilbenzen
16.87	1,2,3-trimetilbenzen
17.45	Indane
17.77	1-metil-3-propilbenzen
17.97	p-dietilbenzen
18.26	Trans-bisiklo[4.4.0]dekan (trans-dekalin)
18.96	1,2,3,4-tetrametilbenzen
19.83	Cis-dekalin

Yakıt içerisinde özellikle dekalin ve türevlerinin bulunması yakıtın ısı kararlılığını arttırmaktadır. GC/MS analizinin 23,5. dakikadan sonraki kısmında belirgin olarak beş pik görülmüştür (Şekil 4.30). Bu piklere ait maddelerin isimleri ve alıkonma zamanları Çizelge 4.b’ de verilmiştir. Yakıtı oluşturan başlıca bileşenler

trisiklo[5.5.2.0(2.6)]undekan ve butillenmiş hidroksi toluendir. Oluşan ürünler arasında bulunan 1,2,3,4-tetrahidro-1-naftol/1-tetralol ve 1-tetralone (tetralinin keton türevi) bileşiklerinin sıvılaştırmada kullanılan çözücü olan tetralinin bir takım reaksiyonlara uğrayarak bu bileşiklere dönüştüğü düşünülmektedir.



Şekil 4.30. Kenaf, kenaf hidrolizatı ve hidroliz sonrası kalan katının 300°C’ de sıvılaştırılması sonucu edilen yağın toplam iyon kromatogramları (alıkonma süresi 23,5. dakikadan sonrası)

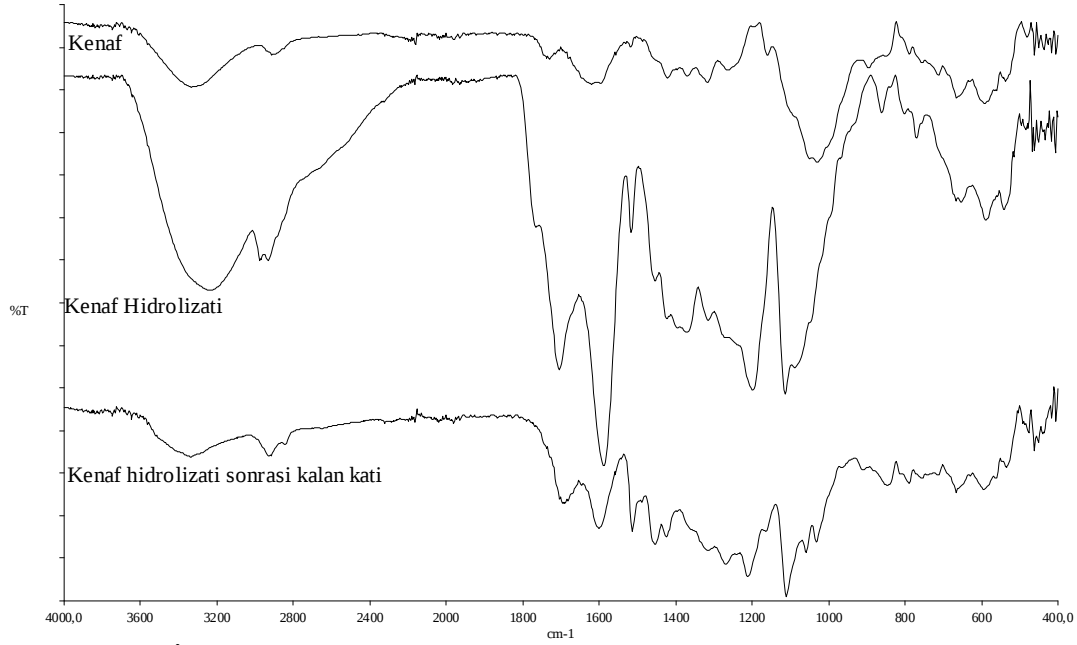
Çizelge 4.28. Kenaf, kenaf hidrolizatı ve hidroliz sonrası kalan katının 300°C’ de sıvılaştırılması sonucu edilen yağın GC/MS analiz sonuçları (alıkonma süresi 23,5. dakikadan sonrası)

Alıkonma zamanı (dk)	Yağın kompozisyonu
23.63	4,7-Etano-1H-indien,octohidro / trisiklo[5.5.2.0(2.6)]undekan
25.20	Pentametilbenzen
27.60	1,2,3,4-tetrahidro-1-naftol / 1-tetralol
28.35	1-tetralone
30.91	Butilhidroksitoluen

4.6.7. FT-IR Analizleri

Orijinal kenafın, kenaf hidrolizatının (susuz) ve hidroliz sonrası kalan katının Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ile analizi yapılarak işlem görmüş

ve görmemiş biyokütlenin yapısındaki değişiklikler incelenmiştir. İlgili spektrumlar Şekil 4.31’ de yer almaktadır.



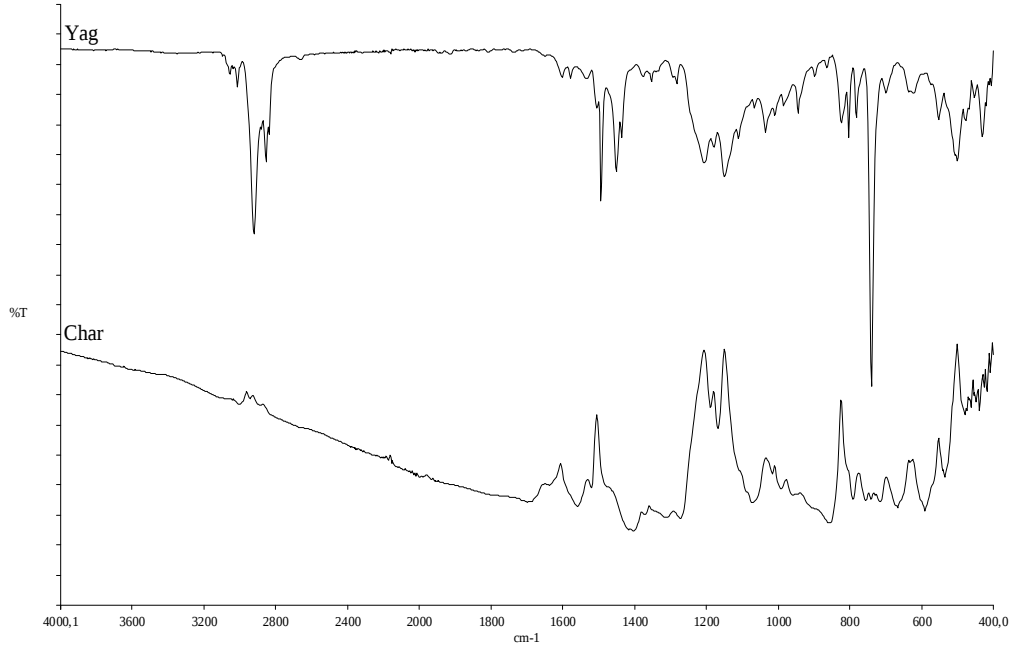
Şekil 4.31. İşlem görmemiş kenafın, hidrolizatın ve kalan katının infrared spektrumları

Kenaf örneklerinin infrared spektrumlarında (Şekil 4.31) $3345\text{-}3352\text{ cm}^{-1}$ ’ de O-H gerilmelerine ait, 2919 cm^{-1} ise alifatik C-H gerilmelerine ait bandlar görülmektedir. İşlem görmemiş kenaf örneğinde 1727 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 cm^{-1} ’ de görülen bandlar lignin yapısındaki guaiacyl halkasının aromatik C-O gerilmelerinin bir sonucudur (Pandey, 1999). 1460 cm^{-1} ve 1320 cm^{-1} civarında görülen bandlar ise lignindeki syringyl halkalarından kaynaklanan absorpsiyonları göstermektedir (Faix, 1992; Pandey, 1999; Sun ve Tomkinson, 2004). Bu bandlar işlem görmüş kenaf örneklerinde belirgin değişikliklere uğramıştır. 1114 cm^{-1} ve 910 cm^{-1} ’ da görülen bandlar sırasıyla kristalin ve amorf selülozlarının C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Selülozdaki C-H titreşimleri ve C-O-C glikozidik bandlarındaki

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

En yüksek yağ+gaz verimi kenaf hidrolizatının 300°C ' de sıvılaştırılmasından elde edildiği önceki bölümlerde tartışılmıştı. Dolayısıyla, bu procesten elde edilen yağın ve Katı atığın (char) FT-IR spektrumları alınarak incelenmiştir (Şekil 4.32). FT-IR spektroskopisi maddelerin kimyasal yapısında hangi fonksiyonel grupların bulunduğu dair önemli bilgiler vermektedir.

Şekil 4.32' de sıvı ürünle ilgili alınan sonuçlara incelendiğinde $3055\text{--}3057\text{ cm}^{-1}$ arasındaki sinyallerin aromatik ve/veya alken C-H geriliminden kaynaklandığı söylenebilir. $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ arasındaki sinyaller alifatik C-H geriliminden kaynaklanmaktadır. $1690\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen ve C=C gerilimine de ait olan sinyaller aynı zamanda keton, kuinon (quinone - halka yapıda doymamış diketon) aldehit gruplarının varlığına işaret etmektedir. Bu yüzden sıvılaştırma sonucu elde edilen yağın keton ve aldehit gruplarını içerdiği anlaşılmaktadır. $1620\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen titreşimler konjuge olmuş C=O gruplarının varlığını göstermektedir. 1494 cm^{-1} gözlenen titreşimler aromatik C=C gerilimlerinden kaynaklanmaktadır. $1460\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen C-H titreşimleri alken gruplarının varlığını göstermektedir. $1285\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ arasındaki titreşimler fenolik ve alkolik C-O geriliminden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, $1060\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$ titreşimler alifatik C-O-C ve alkolik -OH gruplarından kaynaklanmakta ve oksitlenmiş grupların varlığını göstermektedir. $760\text{--}690\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen pikler alifatik CH_2 deformasyonunu ve aromatik halka yapılarında komşu hidrojen deformasyonunu gösterir. Sıvı ürünün GC-MS sonuçları da yapılar ile uyumlu olduğunu göstermiştir.



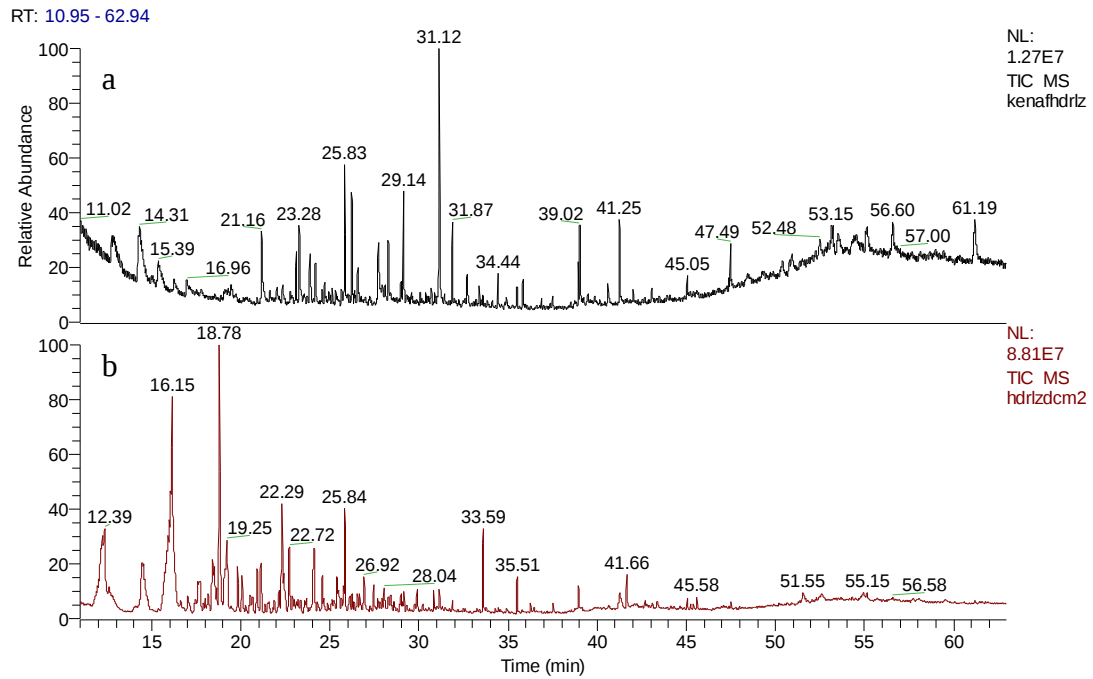
Şekil 4.32. Kenaf hidrolizatının 300°C’ de sıvılaştırılmasından elde edilen yağ ve katı atığın (char) FT-IR spektrumları

Katı atık (char) ürününe ait FT-IR spektrumunda zayıf gözlenen 2950– 2840 cm^{-1} aralığında -CH gerilmeleri (-CH₃, -CH₂ gerilmesi ve alifatik C-H gerilmesi) görülmektedir. 1750– 1600 cm^{-1} aralığında, karbonil gruplarının varlığı ortaya çıkmaktadır. Aromatik gruplara zincirlerle bağlı olan bu gruplar, konjuge olmamış C=O (1700 cm^{-1} üstü) ya da konjuge olmuş C=O (1700 cm^{-1} altı) gruplardır. 1600-1500 cm^{-1} aralığında aromatik zincir titreşimleri gözlenmektedir. Bu bandın şiddeti, lignin tipine göre değişiklik gösterebilmektedir. 1450 cm^{-1} civarında asimetrik C-H bozunması, 1380 cm^{-1} ’ de ise simetrik C-H bozunması ve halka -CH₂ görülmektedir. 1300– 1050 cm^{-1} aralığında fenolik ve alkolik C-O gerilmeleri ortaya çıkmaktadır.

4.7. Lignoselülozik Biyokütle Hidrolizatının Sulu Ortamda Sıvılaştırılması

Çalışmanın bu aşamasında sulu hidrolizat çözeltisi Ru/Karbon katalizörü eşliğinde 300°C’ de vakıfta ve 50 bar (750 psi) H₂ basıncı altında sıvılaştırılmıştır. Buradan elde edilen yağın içeriği, aynı koşullarda suyu uzaklaştırılmış hidrolizatın çözücü olarak tetralinin kullanıldığı sıvılaştırılma deneylerinden elde edilen yağın içeriği ile karşılaştırıldı. Sulu hidrolizatın kullanıldığı deneyde ortama başka çözücü

eklenmemiştir. Deney sonrasında katı ve sıvı ürünler birbirinden süzülerek ve diklorometan ile ekstrakte edilerek ayrıldı ve elde edilen ürünlerin GC-MS analizi gerçekleştirildi. Hidrolizat çözeltisinin sıvılaştırma deneylerinden önce diklormetanla ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktın GC/MS analiz sonuçları Şekil 4.33a’ da gösterilmiştir. Sulu hidrolizat çözeltisinin sıvılaştırıldıktan sonra elde edilen ürünün diklormetan ekstraktına ait GC/MS sonuçları Şekil 4.33b’ de verilmiştir.



Şekil 4.33. Kenaf hidrolizatının sıvılaştırma deneylerinden önce ve sonra elde edilen ürünün diklormetan ekstraktına ait toplam iyon kromatogramları

Çizelge 4.29. Kenaf hidrolizatının sıvılaştırma deneylerinden sonra elde edilen yağın GC/MS analiz sonuçları.

Alıkonma zamanı (dk)	Parçalanma ürünleri
12.39	Butanoik asit
16.15	6-deoksi-D-Galaktoz
18.78	g-Valerolakton (GVL)
19.25	n-hekzanoikasit
22.29	dekalactone
22.72	1,2-disikloheksandiol
26.92	siklopentanproponoikasit
28.04	1-tetradekanol
33.59	İzovalinilik asit
35.51	2,3,5-trimetoksitoluen
41.66	homosyngicasit

Çizelge 4.30. Kenaf hidrolizatının GC/MS analiz sonuçları.

Alıkonma zamanı (dk)	Parçalanma ürünleri
14.31	2,5-dimetilfuran
21.16	Corylon
23.28	2-metoksifenol
29.14	n-tridekan
31.12	Syringol
39.02	syringaldehit
41.25	benzilhidrilvinileter
47.49	10-octadekenoikasit,metil ester
56.10	1-heptatriakotanol

Kenaf hidrolizatının GC/MS kromatogramı incelendiğinde organik bileşenlerin çoğunun fenolik yapılı olduğu görülmüştür (2,6-dimetoksi-4-metil-fenol (syringaldehit), 2-metoksi fenol, syringol vb). Bunu yanısıra diğer bazı aromatik (2,5-dimetilfuran, benzilhidrilvinil eter vb.) gibi ürünlere de rastlanılmıştır. Sıvılaştırma deneylerinden sonra elde edilen yağın içeriği incelendiğinde ise ağırlıklı olarak gamma-valerolaktondan (GVL) ve 6-deoksi-D-Galaktozdan oluştuğu gözlenmiştir. GVL, potansiyel bir yakıt ve çevreci bir çözücüdür. GVL heksozlardan elde edilen levulinik asitten üretilmektedir (Huber ve ark., 2006). Odunsu ya da bitkisel selülozik biyokütleler asit katalizörü kullanılarak glukoz ve diğer şekerlere hidroliz edilirler. Oluşan glukoz sonra hidroksimetilfurfural üzerinden formik asit ve levulinik asite dehidrate olur. Bu ürünler daha sonra hidrojene olarak gamma-hidroksipentanoik asite dönüşür ve burdan hızlıca halka kapanması gerçekleşerek sıvı yakıt olma potansiyeline sahip gamma valerolaktona ulaşılır (Huber ve ark., 2006). Kuru hidrolizat ve tetralin çözücüsü kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen yağ içeriği (Çizelge 4.29 ve Çizelge 4.30) ile sulu hidrolizat çözeltisinden elde edilen yağ içeriği karşılaştırıldığında ürünlerin birbirinden farklı olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar çözücünün tetralin veya su olması durumunda oluşan yağın kompozisyonda farklılık olduğunu gösteriyor. Sıvılaştırma sonucu oluşan katının diklorometan ile ekstraksiyonu sonucu elde edilen çözeltinin GC-MS kromatogramı sonucunda herhangi bir ürüne rastlanılmamıştır.

Sonuç olarak lignoselülozik biyokütle hidrolizatından sıvı hidrokarbon üretimi yakıtların elde edilmesinde alternatif bir kaynaktır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Biyokütle kaynaklı bileşenlerden sulu ortamda hidrojen zengin gaz karışımı eldesi için aktif karbon destekli platin katalizörler geliştirilmesi çalışmaları platinin destek materyaline yükleme metodunun ve yüklenen platin bileşiğinin indirgeme yönteminin katalizörün aktivitesinde önemli değişikliklere neden olduğunu göstermiştir. NaBH_4 ile indirgemenin ardından termal indirgeme işleminin kullanıldığı ardışık indirgeme yöntemi ile elde edilen katalizörlerin aktivitesi termal indirgeme uygulananlara göre çok daha fazla olmuştur.
- Sulu fazda gazlaştırma işleminde kullanılacak bir reformlama katalizörü destek materyalinin gözenekliliği ve toplam yüzey alanı da aktiviteyi değiştirmektedir. Destek materyaline kimyasal ön işlem uygulanarak gözenekliliği ve toplam yüzey alanı değiştirilerek katalizörler hazırlandığında; en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon destekli katalizör (ön işlem ajanı: KOH), süperkritik karbondioksit ortamında platin yüklenmesi ile hazırlanan tüm katalizörler arasında en düşük hidrojen verimine sahiptir (0,004 mol H_2/g katalizör). H_3PO_4 , CH_3COOH , HCl ile muamele görmüş aktif karbonlu katalizörlerin hidrojen verimi sırasıyla 0,011, 0,014 ve 0,012 mol H_2/g katalizördür.
- HCl ile işlem görmüş aktif karbon dışında impregnasyon yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörlerin hidrojen üretim aktivitesi ve seçiciliği ScCO_2 yöntemine göre oldukça azalmaktadır. HCl ile işlem görmüş aktif karbon destek materyali kullanılarak hazırlanan Pt katalizörünün aktivitesi her iki yükleme metodu için benzer sonuçlar vermiştir (0,012 mol H_2/g).
- Lignoselülozik biyokütle model bileşiği glukozun gazlaştırılmasında en etkin aktiviteyi gösteren Elorit-IMP-Pt- NaBH_4 +T katalizörü gerçek biyokütle hidrolizatlarının gazlaştırılmasında kullanıldığında oluşan gaz miktarı ve hidrojen seçiciliği açısından en iyi sonucu kenaf hidrolizatı vermiştir (100,0 ml gaz ve 0,023 mol H_2/g katalizör). Kenaf ve buğday samanı ile karşılaştırıldığında sorghum en az etkinlik gözteren biyokütle olmuştur.

Ticari katalizör ile geliştirdiğimiz katalizörün (IMP-Pt-NaBH₄+T) aktivitesi karşılaştırıldığında sonuçların birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Geliştirilen katalizör ticari katalizör kadar iyi aktivite göstermiştir.

- Farklı sıcaklıklarda amonyak ile işlem görmüş aktif karbon destek materyalleri kullanılarak hazırlanan Pt katalizörlerinin aktivitelerini incelendiğinde işlem sıcaklığının oluşan gazın kompozisyonu üzerine önemli bir katkısının olmadığı görülmüştür (NH₃-500°C için %46,6 H₂ ; NH₃-800°C için %48,7 H₂).
- Farklı partikül boyutuna sahip aktif karbon destek materyalleri kullanılarak hazırlanan katalizörler içinde hidrojen verimi açısından en iyi sonucu en küçük partikül boyutuna sahip aktif karbon destek materyali kullanılarak hazırlanan katalizör (>170 mesh, 0,053 mol H₂/g katalizör) vermiştir. En yüksek partikül büyüklüğüne sahip <60 mesh aktif karbonun kullanıldığı katalizörün hidrojen verimi 0,022 mol H₂/g katalizör olmuştur.
- Glukozun indirgenmesi (hidrojenasyon) çalışmalarında en uygun koşulların; 100°C, 200 psi H₂ basıncı, 8 mg Ru katalizör miktarı ve 60 dakikalık işlem süresi olduğu belirlenmiştir.
- Biyokütle hidrolizatının (kenaf) hidrojenasyonunun ardından indirgenmiş çözeltilerin gazlaştırılması hidrojenasyon yapılmadan gerçekleştirilen gazlaştırma deneylerine kıyasla daha fazla gaz miktarı ve artan hidrojen seçiciliği ile sonuçlanmıştır. Hidrojenasyon sıcaklığının artması ile birlikte hidrojen seçiciliği de artmıştır.
- Kenaf hidrolizatının sulu fazda dehidratasyon, aldol kondensasyonu, hidrojenasyon ve hidroleksijenasyondan meydana gelen dört işleme tabi tutulması sonucunda büyük çoğunluğu hidrokarbon ve aromatik hidrokarbonlardan oluşan bir ürün kompozisyonu elde edilmiştir.
- Sorghum hidrolizatından kesintisiz sulu faz reformlama yöntemi ile hidrojen zengin gaz üretimi için sıcaklık, hidrolizat akış hızı ve biyokütle konsantrasyonu etkileri incelenmiştir. Deneysel parametrelerin gaz ürünlere etkisi ve gaza dönüşen karbon yüzdesi üzerindeki etkisi RSM metodu kullanılarak araştırılmıştır. Çalışma sonucunda sorghum hidrolizatından sulu

faz reformlama yöntemi ile hidrojen üretiminde sıcaklığın ana faktör olduğu, biyokütle konsantrasyonu ve akış hızının ise ikincil önemli faktörler olduğu saptanmıştır. Yüksek sıcaklıklarda metanizasyon baskılanmakta ve çözülmüş organik substratların cracking ve su-gaz değişim reaksiyonlarının bir sonucu olarak yüksek miktarlarda H_2 üretilebilmektedir.

- Kenaf biyokütlesi, hidrolizatı ve hidroliz sonrası kalan katı maddesi ile Ru/Karbon katalizörü varlığında 1:2 (biyokütle miktarı/tetralin) oranında tetralin çözücüsü kullanılarak 250, 300 ve 350°C sıcaklıklarında 50 bar sabit H_2 basıncında bir seri sıvılaştırma deneyleri yapılmış ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Maksimum yağ+gaz verimi kenaf bitkisi için 300°C elde edilmiştir. En düşük sıvı ürün verimi ise 250°C’ de gerçekleşmiştir. Hidroliz sonrası kalan katının sıvılaştırması sonucunda diğer biyokütle formlarına göre daha az sıvı ürün verimi elde edilmiştir. Bunun sebebi kullanılan materyalin yüksek oranda lignin ve ısıl bozunmaya dayanıklı ürünler içermesidir. Sıcaklığın artırılması ile birlikte ligninin bozunma sıcaklığı doğrultusunda katı atık (char) veriminde azalış görülmüştür (En az 350°C’ de %7,1).
- Sıvılaştırma çalışmaları sonucunda sıvı ürün veriminin belli bir sıcaklığa kadar arttığı daha sonra ise sıcaklık artışı ile birlikte meydana gelen ikincil reaksiyonlar (bağların kopmasıyla birlikte yan reaksiyonların meydana gelmesi) nedeniyle azaldığı gözlenmiştir. Aynı zamanda sıcaklığın artmasıyla birlikte biyokütlerde birincil bozunmalar (serbest radikal oluşumu) daha çok gerçekleşmekte ya da char atığında ikincil bozunmalar meydana gelerek katı atık (char) miktarının azalmasına neden olmaktadır.
- Sıvılaştırma deneylerinde katalizör kullanımının yağ+gaz verimine önemli bir katkısı olduğu görülmüştür. Katalizör kullanılmadan yapılan deneylerde yağ+gaz verimi %48,6 iken katalizör kullanımı ile bu değer %77,2 olarak bulunmuştur. Katı atık (char) ve asfalten+preasfalten verimi incelendiğinde ise katalizörlü deneylerde bu iki ürünün veriminde neredeyse katalizörsüz yapılan deneylere göre 2 kat bir azalma görülmüştür.

- Sıvılaştırma ürünlerinin verimi üzerine katalizörün (Ru/karbon ve Pt/alümina) etkisi incelendiğinde en fazla sıvı ürün (yağ+gaz) verimi Ru/karbon katalizörü varlığında biyokütle formu olarak hidrolizat kullanıldığında elde edilmiştir.
- Sıvı ürün eldesinde çalışmamızda geliştirilen katalizörün aktivitesini incelemek amacıyla yapılan çalışmalarda ticari olarak temin ettiğimiz Ru/Karbon katalizörü ile %77,2 sıvı ürün verimi elde edilirken geliştirdiğimiz IMP-Ru-NaBH₄+T katalizöründeki sıvı ürün verimi %72,7 olmuştur.
- Sıvılaştırma deneylerinde tetralin miktarının ürün dağılımına önemli bir katkısı olduğu gözlenirken, biyokütle çeşidinin ürün dağılımına önemli bir katkısı olmadığı görülmüştür.
- Yapılan elementel analiz sonucundan bulunan yüzdelerden yola çıkılarak hesaplanan HHV değerleri kullanılan her bir materyal kenaf, buğday samanı ve sorghum hidrolizatı için sırasıyla 10,4, 6,4 ve 7,7 MJ/kg olarak bulunmuştur. Kenaf ve kenaf hidroliz sonrası kalan katı için ise 16,1 ve 19,9 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.
- Sulu hidrolizat (kenaf) çözeltisi Ru/Karbon katalizörü eşliğinde 300°C' de sıcaklıkta ve 50 bar (750 psi) H₂ basıncı altında sıvılaştırılmıştır. Buradan elde edilen yağın içeriği, aynı koşullarda suyu uzaklaştırılmış hidrolizatın çözücü olarak tetralinin kullanıldığı sıvılaştırılma deneylerinden elde edilen yağın içeriği ile karşılaştırıldı. Sulu hidrolizatın kullanıldığı deneyde ortama başka çözücü eklenmemiştir. Sıvılaştırma deneylerinden sonra elde edilen oilin içeriği incelendiğinde ise ağırlıklı olarak gamma-valerolaktondan (GVL) ve 6-deoksi-D-Galaktozdan oluştuğu gözlenmiştir.
- Kuru hidrolizat ve tetralin çözücüsü kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen yağın içeriği (Çizelge 4.29 ve Çizelge 4.30) ile sulu hidrolizat çözeltisinden elde edilen yağın içeriği karşılaştırıldığında ürünlerin birbirinden farklı olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar çözücünün tetralin veya su olması durumunda oluşan yağın kompozisyonunda farklılık olduğunu gösteriyor.

Bu sonuçlar ışığında ileride yapılacak çalışmalar için aşağıdaki önerileri yapabiliriz:

- Katalizör çalışmalarında farklı destek materyalleri kullanılarak (Al_2O_3 , zeolit vb.) farklı metal destekli katalizör hazırlanabilir ve proseslerdeki aktiviteleri denenebilir.
- Çalışmalarda farklı biyokütle atık maddelerinin (kağıt atıklar, şeker pancarı bağı vb.) etkinlikleri incelenebilir.
- Yapılan RSM çalışması yerine farklı deneysel tasarım metotları kullanılabilir ve yeni modeller oluşturulabilir.

KAYNAKLAR

- ACIKALIN, K., 2003. Biyokütle Atık Maddelerin Sıvılaştırılması ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- ACIKALIN, K., KARACA, F., BOLAT, E., 2005. “ Central composite rotatable design for liquefaction of pine barks” , Fuel Processing Technology, 87:17-24.
- ADINATA, D., DAUD, W. M. A. W. and AROUA, M. K., 2007. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 , Bioresource Technology, 98, 145-149
- AHMADPOUR, A. and DO, D. D., 1995. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, Carbon, 34, 4, 471-479.
- AKSOYLU, A.E., MADALENA, M., FREITAS, A., PEREIRA, M.F.R., FIGUEIREDO, J.L., 2001. The effects of different activated carbon supports and support modifications on the properties of Pt/AC catalysts. Carbon, 39(2):175-85.
- AMORIM, C., YUAN, G., PATTERSON, P.M., KEANE, M.A., 2005. "Catalytic Hydrodechlorination over Pd Supported on Amorphous and Structured Carbon". Journal of Catalysis, 234, 268– 281.
- AZADI, P., KHAN, S., STROBEL, F., AZADI, F., FARNOOD, R., 2012. Hydrogen production from cellulose, lignin, bark and model carbohydrates in supercritical water using nickel and ruthenium catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, 117: 330-8
- BEDIA, J., ROSAS, J.M., RODRIGUEZ-MIRASOL, J., CORDERO, T., 2010. Pd supported on mesoporous activated carbons with high oxidation resistance as catalysts for toluene oxidation. Applied Catalysis B: Environmental, 91, 8– 18.
- BLANCO LOPEZ, M.C., BLANCO, C.G., MARTINEZ-ALONSO, A., TASCÓN, J.M.D., 2002. “ Composition of Gases Released During Olive Stones Pyrolysis” , Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 65:2:313-322.
- BOBLETER, O., CONSIN R., 1979. Degradation of poplar lignin by hydrothermal treatment. Cellulose Chemistry and Technology. 13, 583-593.

- BRIDGWATER, A.V., 2003, “ Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass” , Chemical Engineering Journal, 91:87-102.
- BRIDGWATER, A.V., GRASSI, G., 1991. Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation, Elsevier Applied Science, 12-30, Londra, İngiltere.
- BYRD, A.J., PANT, K.K., and GUPTA, R.B., 2007. Hydrogen production from glucose using Ru/Al₂O₃ catalyst in supercritical water, Industrial & Engineering Chemistry Research, 46 2956-2960.
- CAGLAYAN, B. S., AVCI, A. K. ONSAN, Z. L., AKSOYLU, A. E., 2005. Production of hydrogen over bimetallic Pt– Niδ-Al₂O₃: I. Indirect partial oxidation of propane, Applied Catalysis A: General, 280, 181.
- CAO, Y.Q., DAI, Z., CHEN, B.H., LIU, R., 2005. Sodium borohydride reduction of ketones, aldehydes and imines using PEG400 as catalyst without solvent. Journal of Chemical Technology and Biotechnolog, 80(7), 834-6.
- CHEN, W.X., J.Y. Lee and Z. Liu, 2002. Microwave-assisted synthesis of carbon supported Pt nanoparticles for fuel cell applications, Chemical Communications, 2588-2589.
- COLOMA, F., SEPULVEDA-ESCRIBONA, A., FIERRO, J.L.G., RODRIGUEZ-REINOSO, F., 1997. Gas phase hydrogenation of crotonaldehyde over Pt/Activated carbon catalysts. Influence of the oxygen surface groups on the support Applied.Catalysis A: General,150, 165– 183.
- 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.
- DANDİK, L., 1996. “ Kullanılmış Yağların Pirolyzi ile Organik Kimyasallar ve Yakıt Üretimi” , Doktora tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- DANNER, H., BRAUN, R., 1999. Biotechnology for the production of commodity chemicals from biomass. Chemical Society Reviews, 28, 395 – 405.

- DAVDA, R. R., DUMESIC, J. A., 2004. Renewable hydrogen by aqueous-phase reforming of glucose. *Chemical Communications*, 36 – 37.
- 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.
- DEMİRBAŞ, A., 2004a. “ Combustion Characteristics of Different Biomass Fuels” , *Progress in Energy and Combustion Science*, 30:219-230.
- DEMİREL-GÜLEN, S., LUCAS, M., CLAUS, P., 2005. Liquid Phase Oxidation of Glycerol over Carbon Supported Gold Catalysts. *Catalysis Today*, 102, 166-172.
- DEMİRBAŞ, A. 1997. Calculation of higher heating values of biomass fuels. *Fuel* 76:431– 434.
- DEMİRBAŞ, A., 2001. “ Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals” , *Energy Conversion and Management*, 42:1357-1378.
- DIAZ, E., CASAS, J.A., MOHEDANO, A.F., CALVO, L., GILARRANZ, M.A., and RODRIGUEZ, J.J., 2009. Kinetics of 4-chlorophenol hydrodechlorination with alumina and activated carbon-supported Pd and Rh catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 3351-3358.
- DU, H., BAOHUA, L., KANG, F., FU, R., ZENG, Y., 2007. Carbon aerogel supported Pt– Ru catalysts for using as the anode of direct methanol fuel cells. *Carbon*, 45(2):429-435.
- DUAN, P., SAVAGE, P.E., 2011. Hydrothermal Liquefaction of a Microalga with Heterogeneous Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 52-61.
- DUTTON, G., JOSSELEAU, S., 1977. Hemicellulose of Redwood, *Cellulose. Chemical Technology*, 7J(3), 313.
- EDA, S., OHNISHI, A., KATO, K., 1976. Xylan Isolated from the Stalk of *Nicotiana Tabacum*. *Agricultural and Biological Chemistry*, 40, 359-364.

- ENCINAR, J. M., BELTRAN, F. J., RAMIRO, A. and GONZALEZ, J. F., 1998. Pyrolysis/gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: influence of variables, *Fuel Processing Technology*, 55, 219-233.
- FAIX, O., 1992. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, In: *Methods in Lignin Chemistry*, T.E. Timell (Ed.), Springer-Verlag, Germany.
- FAN, L. T., GHARPURAY, M. M., LEE, Y.H., 1987. *Cellulose Hydrolysis Biotechnology Monographs*, Springer, Berlin, 57.
- FANG, J., M., SUN, R., C., SALISBURY, D., FOWLER, P., TOMKINSON, J., 1999a. Comparative Study of Hemicelluloses from Wheat Straw by Alkali and Hydrogen Peroxide Extractions. *Polymer Degradation and Stability*, 66(3), 423-432.
- FANG, Z., MINOWA, T., SMITH JR., R.L., OGI, T., and KOZINSKI, J.A., 2004. Liquefaction and gasification of cellulose with Na_2CO_3 and Ni in subcritical water at 350°C. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 43, 2454– 2463.
- FENGEL, D., WEGENER, G., 1989. *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 612.
- FU, Y., L., GUTMANN, D., J., TIMELL, T., E., 1972. Secondary Phloem of Scots Pine (*Pinus Sylvestris* L.), Isolation and Characterization of Callose. *Chemical Technology*, 6, 507-512,
- FUKUOKA, A., and DHEPE, P. L., 2006. Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols *Angewandte Chemie International Edition*, 45, 31, 5161.
- FURUSAWA, T., SATO, T., SUGITO, H., MIURA, Y., ISHIYAMA, Y., SATO, M., SUZUKI, N., 2007. The evaluation of the stability of Ni/MgO catalysts for the gasification of lignin in supercritical water, *Applied Catalysis General A*, 327, 2, 300-310.
- GALLEZOT, P., CERINO, P. J., BLANC, B., FILCHE, G., FUERTES, P., 1994. Glucose Hydrogenation on Promoted Raney-Nickel Catalysts. *Journal of Catalysis*, 146, 93 – 102.

- GOMEZ-SERRANO, V., CUERDA-CORREA, E. M., FERNANDEZ-GONZALEZ, M. C., ALEXANDRE-FRANCO, M. F. and MACIAS-GARCIA, A., 2005. Preparation of activated carbons from chestnut wood by phosphoric acid-chemical activation. Study of microporosity and fractal dimension, *Materials Letters*, 59, 846-853.
- GORING, D., A., I., 1989. The lignin paradigm. In: *Lignin Properties and Materials*. (Glasser, W., G., Sarkanen, S., -eds.) American Chemical Society, , Washington D.C., 2-9.
- GORING, D., A., I., TIMELL, T., E., 1962. Molecular Weight of Native Cellulose. *Tappi*, 45, 454-460.
- GUERRERO-RUIZ, A., SEPULVEDA-ESCRIBANO, A., RODRIGUEZ-RAMOS, I., 1992. Hydrogenation of Citral on Activated Carbon and High-Surface-Area Graphite-Supported Ruthenium Catalysts Modified with Iron Applied *Catalysis A:General*, 81, 101– 112.
- GUO, J. and LIAO, A. C., 1999. Textural and chemical characterization of activated carbon prepared from oil-palm stone with H₂SO₄ and KOH impregnation, *Microporous And Mesoporous Materials*, 32, 111-117.
- GUO, Y., ROCKSTRAW, D.A., 2007. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. *Bioresource Technology*, 98(8), 1513-21.
- GURSAHANI, K.I., ALCALA, R., CORTRIGHT, R.D., DUMESIC, J.A., 2001. Reaction kinetics measurements and analysis of reaction pathways for conversions of acetic acid, ethanol, and ethyl acetate over silica-supported Pt. *Applied Catalysis A*, 222:369– 92.
- HATTORI, H., SHISHIDO, T., 1997. Molecular hydrogen-originated protonic acid site as active site on solid acid catalyst. *Catalysis Surveys From Asia*, 205-213.
- HAYASHI, J., HORIKAWA, T., TAKEDA, I., MUROYAMA, K. and ANI, F. N., 2002. Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K₂CO₃, *Carbon*, 40, 2381-2386.

- HOFFMAN, G., C., TIMELL, T., E., 1972. Polysaccharides in Compression Wood of Tamarrack (*Larix Laricina*), 1. Isolation and Characterization of Laricina, an Acidic Glucan. *Svensk Paperstidning*, 75 (4), 135-142.
- 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.
- HUBER, G.W., CORTRIGHT, R.D., DUMESIC, J.A. (2004). Renewable Alkanes by Aqueous-Phase Reforming of Biomass-Derived Oxygenates, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 1549-1551.
- HUBER, G.W., IBORRA, S., CORMA, A., 2006. "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering". *Chemical Reviews* 106: 4044– 4098.
- HUBER, G.W., SHABAKER, J.W., DUMESIC, J. A., 2003. Raney Ni-Sn Catalyst for H₂ from Biomass-Derived Hydrocarbons. *Science*, 300, 2075 – 2077.
- IRMAK, S., ÖZTÜRK, İ., 2010. Hydrogen rich gas production by thermocatalytic decomposition of kenaf biomass, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35,11, 5312-5317.
- ISHIDA, M., OTSUKA, TAKENAKA, K. S., YAMAKANA, I., 2005. On step production of CO- and CO₂-free hydrogen from biomass. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 281 – 284.
- JACOBS, P., HINNEKENS, H., 1989. (Synfina-Oleofina), EP0329923.
- JAGER-WALDAU, A., OSSENBRINK, H., 2004, “ Progress of Electricity from Biomass, Wind and Photovoltaics in the European Union” , *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 8:157-182.
- KADLEC, O., VARHANIKOVA, A. and Zukal, A., 1970. Structure of pores of active carbons prepared by water-vapour and zinc-dichloride activation, *Carbon*, 8, 321-331.
- 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.

- KARIM, M. M., DAS, A. K. and LEE, S. H., 2006. Treatment of colored effluent of the textile industry in Bangladesh using zinc chloride treated indigenous activated carbons, *Analytica Chimica Acta*, In press.
- KAUPP, A., GOSS, R., 1984. Small scale gas producer engine systems, , Friedr. Vieweng and Sohn, Braunschweig/Wiesbade.
- KIM, P., JOO, J.B., KIM, W., KIM, J., SONG, I.K., YI, J., 2006. NaBH₄-assisted ethylene glycol reduction for preparation of carbon supported Pt catalyst for methanol electro-oxidation. *Journal of Power Sources*, 160(2), 987-90.
- KIM, P., KIM, H., JOO, J.B., KIM, W., SONG, I.K., Yi, J., 2005. Preparation and application of nanoporous carbon templated by silica particle for use as a catalyst support for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 145, 139.
- KLASS, D. L., 1998. Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals, Academic Press, San Diego.
- KOSHIJIMA, T., WATANABE, T., YAKU, F., 1989. Structure and Properties of the Lignin-Carbonhydrate Complex Polymer as an Amphipathic Substance. In: *Lignin Properties and Materials*. (Glasser, W., G., Sarkanen, S., -eds.) American Chemical Society, .11-18, Washington D.C..
- KRASSING, H., A., 1993. Cellulose: Structure, Accessibility, and Reactivity. *Gordon and Breach Science* , 27, 91-92.
- KRUSE ,A., MEIER, D., RIMBRECHT, P., SCHACHT, M., 2000. Hydrogen Production from Glucose Using Ru/Al₂O₃ Catalyst in Supercritical Water. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 39, 4842.
- LIU, R., YU, H., HUANG, Y., 2005. Structure and morphology of cellulose in wheat straw. *Cellulose* 12, 25-34.
- LU, Y., LI, S., GUO, L., 2013. Hydrogen production by supercritical water gasification of glucose with Ni/CeO₂/Al₂O₃: Effect of Ce loading. *Fuel*, 103:193– 199.
- LWIN, Y., DAUD, W.R.W., MOHAMAD, A.B., YAAKOB, Z., 2000. Hydrogen production from steam-methanol reforming: thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25: 47-6

- MAIJALA, P., 2000. *Heterobasidion Annosum* and Wood Decay: Enzymology of Cellulose, Hemicellulose, and Lignin Degradation. Department of Biosciences, Division of Plant Physiology University of Helsinki, 90, Helsinki.
- MALIK, R., RAMTEKE, D. S. and Wate, S. R., 2006. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon, Waste Management, In Press.
- MARTINEZ, M. L., TORRES, M. M., GUZMAN, C. A. and MAESTRI, D. M., 2006. Preparation and characterization of activated carbon from olive stones and walnut shells, Industrial Crops And Products, 23, 23-28.
- MATSUMATO, T., KOMATSU, T., ARAI, K., YAMAZAKI, T., KIJIMA, M., SHIMIZU, H., TAKASAWA, Y., NAKAMURA, J., 2004. Reduction of Pt usage in fuel cell electrocatalyst with carbon nanotube electrodes. Chemical Communications, 840.
- McKENDRY, P., 2002a, "Energy Production From Biomass (Part 2): Conversion Technologies", Bioresource Technology, 83:47-54.
- McKENDRY, P., 2002b. "Energy Production From Biomass (Part 3): Gasification Technologies", Bioresource Technology, 83:55-63.
- MENENDEZ, J.A., PHILLIPS, J., XIA, B., RADOVIĆ, L.R., 1996. On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: in the search of carbons with stable basic properties. Langmuir, 12(18), 4404-10.
- MERYEMOĞLU B., HESENOV A., IRMAK S., ATANUR O.M., ERBATUR O., 2010. Aqueous Phase Reforming of Biomass Using Various Types of Supported Precious Metal and Raney Nickel Catalysts for Hydrogen Production. Submitted to International Journal of Hydrogen Energy.
- MINOWA, T. and INOUE, S., 1999. Hydrogen production from biomass by catalytic gasification in hot compressed water. Renewable. Energy Systems, 16, 1114– 1117.
- 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.
- MODEL, 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.
- MOK, W. S., ANTAL, M. J., VARHERGYI, G., 1992. Productive and parasitic pathways in diluted acid-catalyzed hydrolysis of cellulose, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31: 94-100.
- MOLINA-SABIO, M. and RODRIGUEZ-REINOSO, F., 1992. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview, *Carbon*, 30, 1111-1118.
- MORENO-CASTILLA, C., CARRASCO-MARIN, F., MALDONADO-HODAR, F.J., RIVERA-UTRILLA, J., 1998. Effects of non-oxidant and oxidant acid treatment on the surface properties of an activated carbon with very low ash content. *Carbon*, 36(1), 145-51.
- MORÈRE, J., TENORIO, M. J., TORRALVO, M. J., PANDO, C., RENUNCIO, J. A. R., CABAÑAS, A., 2011. Deposition of Pd into mesoporous silica SBA-15 using supercritical carbon dioxide *The Journal of Supercritical Fluids*, 56(2):213-222.
- MURVVANASHYAKA, J.N., PAKDEL, H., ve ROY, C., 2001. "Seperation of Syringol from Birch Wood-derived Vacuum Pyrolysis Oil", *Separation and Purificatio Technology*, 24(1/2): 155-165.
- MYRES, R. H., MONTOMERY, D. C., 1995. *Response Surface Methodology, process and product optimisation using designed experiments*, John Wiley & Sons, Inc. New York.

- NAMASIVAYAM, C. and KADIRVELU, K., 1997. Activated carbons prepared from coir pith by physical and chemical activation methods, *Bioresource Technology*, 62, 123-127.40.
- OKHLOPKOVA, L.B., LÍŠÍTSYN, A.S., LÍKHOLOBOV, V.A., GURRATH, M., BOEHM, H.P., 2000. Properties of Pt/C and Pd/C catalysts prepared by reduction with hydrogen of adsorbed metal chlorides - Influence of pore structure of the support. *Applied Catalysis A: General* 204(2):229-40.
- 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, C., KEANE, M.A., 2003. Catalyst support effects: gas-phase hydrogenation of phenol over palladium, *Journal of Colloid and Interface Science*, 266, 183, 194.
- PARK, K.C. and TOMIYASU, H., 2003. Gasification reaction of organic compounds catalyzed by RuO₂ in supercritical water. *Chemical Communications*, 6, 694– 695.
- PINDORIA, R.V., CHATZAKIS, I.N., LIM, J.-Y., HEROD, A.A., DUGWEIL, D.R. ve KANDIYOTI, R., 1999. "Hydropyrolysis of Sugar Cane Bagasse: Effect of Sample Configuration on Bio-oil Yields and Structures from Two Bench-scale Reactors", *Fuel*, 78(1):55-63.
- POPA, V., I., 1996. Hemicelluloses. In: *Polysaccharides in Medical Applications*. (Dumitiui, S., -ed.) Marcel Dekker Interscience, 107– 124, New York.
- POPA, V., I., SPRIDION, I., 1998. Hemicelluloses. In: *Polysaccharides Structural Diversity and Functional Versatility*. (Dumitriu, S., -ed.) Marcel Dekker Interscience, New York, 297-311.
- PUIZY, A.M., PODDUBNAYA, O.I., MARTÍNEZ-ALONSO, A., SUA´ REZ-GARCÍ A, F., TASCÓ N, J.M.D., 2002. Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion bonding properties. *Carbon*, 40(9), 1493-505.

- PULS, J., 1997. Chemistry and Biochemistry of Hemicelluloses. Relationship Between Hemicellulose Structure and Enzymes Required for Hydrolysis. Macromolecular Symposium, 120, 183-196.
- REZOUĞ, S.A ve CAPART, R., 2002. “ Liquefaction of Wood in Two Successive Steps: Solvolysis in Ethylene-glycol and Catalytic Hydrotreatment” , Applied Energy, 72(3/4):631- 644
- REZZOUĞ, S.A ve CAPART, R., 2002. “ Liquefaction of Wood in Two Successive Steps: Solvolysis in Ethylene-glycol and Catalytic Hydrotreatment” , Applied Energy, 72(3/4):631-644.
- RODRÍGUEZ-REÍNOSO, F., 1998. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. Carbon, 36(3), 159-75.
- RODRÍGUEZ-REÍNOSO, F., 1998. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. Carbon, 36(3):159-75.
- RYNKOWSKI, J.M., PARYJCZAK, T., LENIK, M., 1995. Characterization of alumina supported nickel-ruthenium systems, Applied Catalysis A: General, 126, 2, 257.
- SAHA, B., C., 2003. Hemicellulose Bioconversion. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 30(5), 279-291.
- SARKANEN, K., V., LUDWIG, C., H., 1971. Definition and Nomenclature. In: Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions. (Sarkanen, K., V., Ludwig, C., H., -eds.) Wiley Interscience, New York, 95-163.
- SASAKI, M., FANG, Z., FUKUSHIMA, Y., ADSCHIRI, T., ARAI, K., 2000. Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water. Industrial and Engineering Chemistry Research, 39, 2883 – 2890.
- 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.

- 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.
- SHEN, W., LI, Z., LIU, Y., 2008. Surface chemical functional groups modification of porous carbon. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1(1), 27-40.
- SHIN, H.J., KIM, K.K., BENAYAD, A., YOON, S.M., PARK, H.K., JUNG, I.S., 2009. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Advanced Functional Materials*, 19(12), 1987-92.
- SINAG, A., KRUSE, A., RATHER, J., 2004. Catalytic gasification of biomass model compound in near-critical water. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 43 (2), 502-508.
- SINAG, A., KRUSE, A., SCHWARZKOPF, V., 2003. Key compounds of the hydropyrolysis of glucose in supercritical water in the presence of K_2CO_3 . *Industrial Engineering Chemistry Research*, 42, 15, 3516-3521.
- SJÖSTRÖM, E., 1993. *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*. Academic Press, No:2, 293s. San Diego.
- SPINACE, E.V., NETO, A.O., VASCONCELOS, T.R.R., LINARDI, M., 2004. Electro-oxidation of ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by alcohol-reduction process, *Journal of Power Sources*, 137, 17.
- SUAREZ-GARCIA, F., MARTINEZ-ALONSO, A. and TASCÓN, J. M. D., 2002. Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid, *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 63, 283-301.
- SUDARYANTO, Y., HARTONO, S. B., IRAWATY, W, HINDARSO, H. and ISMADJI, S., 2006. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation, *Bioresource Technology*, 97, 734-739.
- SUN, H. F., 2001. Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob, *Resources Conservation And Recycling*, 32, 43-53.

- 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.
- TANKSALE, A., BELTRAMINI, J. N., Dumesic, J.A., LU, G. Q., 2008. Effect of Pt and Pd Promoter on Ni Supported Catalysts - A TPR/TPO/TPD and Microcalorimetry Study, *Journal of Catalysis*, 258, 366.
- TANKSALE, A., WONG, Y., BELTRAMINI, J. N., LU, G. Q., 2007. Hydrogen Generation from Liquid Phase Catalytic Reforming of Sugar Solutions Using Metal-Supported Catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 717.
- TAPTIK, Y., KELEŞ, Ö., (1998), *Kalite Savaşı Araçları*, Kalder Kalite Yayınları No: 23, İstanbul.
- TILLMAN, D.A. 1978. Wood as an energy resource. Academic, New York.
- TOKAREV, A., KIRILIN, A.V., MURZINA, ERANEN, K., KUSTOV, L.M., MURZIN, D.Yu., MIKKOLA, J.P., 2010. The role of bio-ethanol in aqueous phase reforming to sustainable hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 12642-7
- TSAI, W. T., CHANG, C. Y., WANG, S. Y., CHANG, C. F., CHIEN, S. F. and ZOVAL, J.V., LEE, J., GORER, S., PENNER, R.M., 1998. Electrochemical Preparation of Platinum Nanocrystallites with Size Selectivity on Basal Plane Oriented Graphite Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry: B*, 102, 1166.
- US Department of Energy, EnergyEfficiencyand Renewable Energy, 2004. Top Value Added Chemicals From Biomass, Vol. 1:“ Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas” <http://eereweb.ee.doe.gov/biomass/pdfs/35523.pdf>.
- WEGENER, G., FENGEL, D., 1983. Lignin- Makromolekül, Zelwandkomponente Rohstoff, 37(10), 22-31.

- WILLIAMS, P.T., and Onwudili J.A., 2006. ' Subcritical and supercritical water gasification of cellulose, starch, glucose and biomass waste' . *Energy & Fuels*, 20, 1259-1265.
- WULF, P. D., SOETAERT, W., VANDAMME, E. J., 2000. *Biotechnology and Bioenergy*, 69, 339 – 343.
- XIE, J., SU, D., YIN, X., WU, C., ZHU, J., 2011. Thermodynamic analysis of aqueous phase reforming of three model compounds in bio-oil for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 15561-11
- YAMADA, T., ONO, H., 1999. " Rapid Liquefaction of Lignocellulosic Waste by Using Ethylene Carbonate" , *Bioresource Technology*, 70:61-67
- YAN, Y., XU, J., LI, T., REN, Z., 1999. "Liquefaction of Sawdust for Liquid Fuel", *Fuel Processing Technology*, 60:135-143.
- YANG, Y.F., FENG, C.P., INAMORI, Y., MAEKAWA, T., 2005. " Analysis of energy converison characteristics in liquefaction of algae" , *Resources Conservation&Recycling*, 43:21-33.
- YE, J., LÌU, J., ZHOU, Y., ZOU, Z., GU, J., YU, T., 2009. High catalytic performance and stability of Pt/C using acetic acidfunctionalized carbon. *Journal of Power Sources*, 194(2), 683-9.
- YOSHIDA, T. and MATSUMURA, Y., 2001. Gasification of cellulose, xylan, and lignin mixtures in supercritical water. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 40, 5469– 5474.
- YOUSSEF, A. M., RADWAN, N. R. E., ABDEL-GAWAD, I. and SINGER, G. A. A, 2005. Textural properties of activated carbon from apricot stones, *Collids And Surfaces*, 252, 143-1.
- YU, D., AIHARA, M., ANTAL, JR, M.J., 1993. Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water. *Energy Fuels*, 7, 5, 574-577.
- YU, X.W., YE, S.Y., 2007. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC e part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst. *Journal of Power Sources*, 172(1), 133-4.

- YUAN, D., LIU, Y., 2006. Electroless deposition of Cu on multiwalled carbon nanotubes. *Rare Metal*, 25(3), 237-40.
- ZAWADZKI, J., 1989. In: Thrower PA, editor. *Chemistry and physics of carbon*, 21, New York: Marcel Dekker, 147.
- ZHANG, Y. P., LYND, L. R., 2004. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems. *Biotechnology and Bioenergy*, 88, 797 – 824.
- ZHANG, Y., ERKEY, C., 2005. Preparation of platinum-nafion-carbon black nanocomposites via a supercritical fluid route as electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44(14):5312-5317.
- ZHOU, Z., WANG, S., ZHOU, W., WANG, G., JIANG, L., LI, W., 2003. Novel synthesis of highly active Pt/C cathode electrocatalyst for direct methanol fuel cell. *Chemical Communications*, 3(3), 394-5.

<http://www.enerji.gov.tr>

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Adana’ da doğdu. İlköğretim hayatını Nuri ve Zekiye Has İlköğretimokulu’ nda, lise eğitimini Adana Erkek (Yabancı Dil Ağırlıklı) Lisesi’ nde tamamladı. 2003 yılında Çukurova Üniversitesi kimya bölümünü kazandı ve 2007 yılında mezun oldu. 2007-2009 yılları arasında Analitik Kimya ana bilim dalında “ Buğday samanının farklı katalizörler kullanılarak sulu faz reformlama yöntemi ile gazlaştırılması” konulu yüksek lisans tezini tamamlayarak, 2009 yılında aynı fakültede doktora başladı.