

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Organik Çözücülerin Ilımlı Koşullarda Biyokütle
Gazlaştırmasına Etkisi**

Yemliha Ertürk ŞAYAN

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz, 2023

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZ ONAYI

**Organik Çözücülerin Ilımlı Koşullarda Biyokütle
Gazlaştırmasına Etkisi**

Yemliha Ertürk ŞAYAN

Kimya Anabilim Dalı

Bu Yüksek Lisans Tezi .././.... Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Değerlendirilmiş ve Oy Birliği / Oy Çokluğu ile Kabul Edilmiştir.

Jüri : Dr. Öğr. Üyesi Açelya SEÇER (Danışman)

: Prof. Dr. Arif HASANOĞLU

: Dr. Öğr. Üyesi Fatih TEZCAN

Bu Tez Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Tez No:

Prof. Dr. Sadık DİNÇER
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP Birimi Tarafından Desteklenmiştir.

Proje No: FYL-2021-13740

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.

İÇİNDEKİLER

ÖZ	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
ÇİZELGELER DİZİNİ	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	V
SİMGELER VE KISALTMALAR	VI
1. GİRİŞ	1
1.1. Hidrojen Enerjisi	4
1.2. Biyokütle Enerjisi	4
1.2.1. Lignoselülozik Biyokütlenin Yapısı ve Özellikleri	5
1.2.2. Biyokütle Kaynakları	5
1.2.3. Biyokütle Kaynağı Olarak Sorgum	6
1.2.4. Biyokütle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri	6
1.2.5. Biyokütlenin Termokimyasal Dönüşüm Prosesleri	7
1.2.6. Piroliz	7
1.2.7. Yanma	8
1.2.8. Gazlaştırma	8
1.2.9. Sulu Faz Reformlama (Aqueous Phase Reforming, (APR))	10
1.3. Deneysel Tasarım Yöntemi	11
1.4. Çalışmanın Amacı ve Önemi	12
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	13
3. MATERYAL VE METOT	17
3.1. Materyal	17
3.1.1. Kimyasallar	17
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Araç ve Gereçler	18
3.2. Metot	18
3.2.1. Gazlaştırma	18
3.2.2. Gaz Analizi	19
3.2.3. GC/MS Analizleri	20
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	21
4.1. Proses Değişkenlerinin Toplam Gaz Hacmine Etkisi	22
4.2. Proses değişkenlerinin hidrojen ve karbondioksit hacmine etkileri	25
4.3. Proses Değişkenlerinin Maksimum Hidrojen Gazı Verimi İçin Optimizasyonu	28
4.4. Sorgumun Farklı Sıcaklıklarda Gazlaştırılması	30
4.5. Sorgumun Birlikte Gazlaştırılmasında Yardımcı Çözücü Etkilerinin Araştırılması	32

4.6. Sorgumun Yardımcı Çözücüler İle Birlikte Gazlaştırılmasında Farklı Katalizörlerin	
Etkilerinin Araştırılması	36
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	39
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	49



ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Organik Çözücülerin Ilımlı Koşullarda Biyokütle
Gazlaştırmasına Etkisi**

Yemliha Ertürk ŞAYAN

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Açelya SEÇER

Kimya Anabilim Dalı

ÖZ

Artan enerji ihtiyacıyla birlikte fosil yakıt rezervlerinde meydana gelen azalma ve çevresel problemler, alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesini ve yaygınlaştırılmasını zorunlu kılmıştır. Biyokütle, yenilenebilir bir enerji kaynağı olması ve enerji dönüşümünde çevresel problemlere yol açmaması gibi nedenler ile alternatif enerji kaynaklarının oldukça dikkat çeken bir üyesidir. Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi teknolojilerinden çok azı aktif ve kâr payı yüksek bir şekilde kullanılabilmektedir. Biyokütle dönüşüm proseslerini uygulanabilir kılmak için, biyokütlenin seçilmiş yüksek değerli yakıtlara ve kimyasallara seçici dönüşüm prosesleri iyileştirilmelidir. Bu bağlamda bu çalışmada katı sorgumun subkritik su koşullarında (250 °C–300 °C) su yanında çeşitli çözücülerin birlikte gazlaştırılması yolu ile hidrojen zengin gaz ürün eldesi amaçlanmıştır. Gazlaştırma için hidrojen veriminin en yüksek olduğu koşullar (sıcaklık, çözücü tipi, su/çözücü oranı) belirlenecek ve optimum koşullarda çeşitli katalizörlerle hidrojen veriminin artırılması hedeflenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, Hidrotermal gazlaştırma, Yardımcı çözücü, Hidrojen

CUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

MSc THESIS

**Effect of Organic Solvents on Biomass Gasification under
Moderate Conditions**

Yemliha Ertürk ŞAYAN

Advisor: Asisst. Prof. Dr. Açelya SEÇER

Department of Chemistry

ABSTRACT

With the increasing need for energy, the decrease in fossil fuel reserves and environmental problems have necessitated the development and dissemination of alternative energy sources. Biomass is a remarkable member of alternative energy sources due to the fact that it is a renewable energy source and does not cause environmental problems in energy conversion. Few of the biomass to energy conversion technologies can be actively and profitably utilized. Improved selective conversion processes of biomass to selected high-value fuels and chemicals are necessary to make biomass conversion processes viable. e. In this context, the aim of this study was to obtain hydrogen-rich gaseous products by gasifying solid sorghum with water and various solvents under subcritical water conditions (250 °C–300 °C). The highest hydrogen yield conditions (temperature, solvent type, water/solvent ratio) for gasification will be determined and it is aimed at increasing the hydrogen yield with various catalysts under optimum conditions.

Keywords: Biomass, Hydrothermal Gasification, Co-solvent, Hydrogen

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanmasından yazımına kadar geçen her aşamada desteğini ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi AÇELYA SEÇER' e çok teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarında ve tez yazımındaki yardımlarından dolayı Prof. Dr. Arif HASANOĞLU, Arş. Gör. Şefika TÜRKER ve Ender FAKI' ya çok teşekkür ederim.

Benden her türlü desteğini esirgemeyen annem Türkan ŞAYAN' a abim Cevdet Kadir ŞAYAN' a ve babam Hüseyin Erkan ŞAYAN' a sonsuz teşekkür ederim.



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Gazlaştırma sürecindeki ana reaksiyonlar.....	9
Çizelge 2.1. Farklı çözücülerin gazlaştırma verimine etkileri ile ilgili yapılan literatür çalışmaları.....	13
Çizelge 2.2. Düşük sıcaklıklarda (200–300°C) çeşitli model bileşik, biyokütle ve atık su örnekleri ile yapılan düşük sıcaklıkta gazlaştırma çalışmaları.....	15
Çizelge 3.1. Sorgum biyokütlesi analiz sonuçları	17
Çizelge 4.1. Deneysel plan ve gözlenen yanıt değerleri	21
Çizelge 4.2. Proses değişkenlerinin toplam gaz hacmine olan birincil etkileri ve değişkenlerin etkileşimlerin toplam gaz hacmine etkileri	22
Çizelge 4.3. Proses değişkenlerinin üretilen hidrojen gazı ve karbondioksit gazı hacimlerine olan etkiler	25
Çizelge 4.4. Maksimum hidrojen üretimi için optimum deney koşulları.....	29
Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıklarda yapılan gazlaştırma deneylerinden sonra elde edilen sıvıların GCMS analizi sonuçları.....	32
Çizelge 4.6. Farklı katalizörler eşliğinde yapılan çözücü ile birlikte gazlaştırma deneylerinin sonuçları.....	37

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Biyokütle çevrim prosesleri.....	7
Şekil 3.1. Gazlaştırmada sistemi.....	19
Şekil 4.1. Toplam gaz hacminin reaksiyon süresi ve biyokütle miktarına karşı çizilen tek faktör grafikleri (g)	23
Şekil 4.2. (a) Reaksiyon süresi ve katalizör miktarının etkileşim grafiği Şekil 4. (b) toplam gaz hacminin katalizör miktarı ve reaksiyon süresine karşı çizilen 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği.....	24
Şekil 4.3. Hidrojen gazı hacminin 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri (a) reaksiyon süresi (dk)/su hacmi (mL); (b) katalizör miktarı (g)/su hacmi (mL)	26
Şekil 4.4. Hidrojen gazı hacminin 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri (a) biyokütle miktarı (g)/katalizör miktarı (g) ; (b) katalizör miktarı(g)/ reaksiyon süresi(dk).....	27
Şekil 4. 5. Katalizör miktarı (g) ve biyokütle miktarı(g) değişkenlerinin CO ₂ hacmine etkisi gösteren 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği	28
Şekil 4.6. Maksimum hidrojen hacminin istenilebilirlik fonksiyonunun sabit biyokütle miktarında (6,0 g), su hacmine (mL) ve katalizör miktarı (g) ile değişimini gösteren 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği.....	29
Şekil 4.7. Sorgumun farklı sıcaklıklarda gazlaştırılmasından elde edilen toplam gaz hacimleri ve ürün gazı bileşimleri	30
Şekil 4.8. Sorgumun farklı sıcaklıklarda gazlaştırılmasından elde edilen hidrojen gazı verimleri ve toplam ürün dönüşümleri	30
Şekil 4.9. Farklı yardımcı çözücüler eşliğinde yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen toplam gaz hacimleri ve gaz ürün bileşimleri.....	33
Şekil 4.10. Farklı yardımcı çözücüler eşliğinde yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen hidrojen verimi ve toplam dönüşüm değerleri.....	33
Şekil 4.11. Farklı NMP konsantrasyonlarında yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen toplam gaz hacimleri ve ürün gazı bileşimleri.....	35
Şekil 4.12. Farklı THF konsantrasyonlarında yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen toplam gaz hacimleri ve ürün gazı bileşimleri.....	35
Şekil 4.13. Farklı yardımcı çözücüler eşliğinde yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen deneysel hidrojen verimleri ile teorik hidrojen verimlerinin karşılaştırılması.....	36

SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	: Santigrat derece
a	: Ağırlık
ANOVA	: Analysis of Variance (Varyans analizi)
Ar	: Argon
ASTM	: American Society for Testing and Materials
BBD	: Box-behnken design (Box-Behnken deneysel tasarımı)
dk	: Dakika
DMF	: Dimetilformamid
g	: Gram
GC	: Gas chromatography (gaz kromatografisi)
GC/MS	: Gas chromatography-Mass spectrometry (Gaz Kromatografisi /Kütle Spektrometresi)
He	: Helyum
HS	: Hidrojen seçiciliği
HTG	: Hidrotermal gazlaştırma
kb	: Kuru baz
KDV	: Karbon dönüşüm verimi
kg	: Kilogram
Kkb	: Kuru külsüz baz
MJ	: Mega joule
mL	: Mililitre
NMP	: N-metil-2-pirolidon
R2	: Korelasyon sabiti
RSM	: Response surface methodology (Yanıt Yüzey Yöntemi)
TD	: Toplam dönüşüm
THF	: Tetrahidrofuran
TOC	: Toplam organik karbon

1. GİRİŞ

Enerji ihtiyacının çoğu hala geleneksel fosil yakıtlarla karşılanmakta ve dünya enerji talebinin artması, geleneksel enerji kaynaklarının azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca fosil yakıtların kullanılması sonucu meydana gelen CO₂ gibi sera gazı emisyonlarındaki artış dünyayı küresel ısınma tehdidi ile karşı karşıya bırakmış ve haricinde ekosisteme birçok açıdan zararı olan çeşitli kirliliklerle karşılaşmaya başlanmıştır. Bu etkiler, geleneksel kaynakların azalan rezervleriyle birleştiğinde, fosil yakıtlarla ikame edilecek, temiz ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının keşfini ve geliştirilmesini zorunlu kılmıştır (Centi & Perathoner, 2020). Biyokütle, tamamen yenilenebilir bir enerji kaynağı olması ve enerji dönüşümünde SO_x, NO_x vb. atmosfer kirleticilerinin çevreye salınması yoluyla meydana gelen çevresel problemlere yol açmaması gibi nedenler ile alternatif enerji kaynakları ailesinin oldukça dikkat çeken bir üyesidir. Lignosellülozik biyoküteller ayrıca “karbondioksit nötral” olduklarından, enerji dönüşüm proseslerinde kullanıldıklarında atmosferdeki karbondioksit miktarında da net bir artışa neden olmamaktadırlar. Bu materyallerden elde edilen biyoyakıtların kullanılması sonucu açığa çıkan karbon dioksit miktarı lignosellülozik biyokütlenin yetişmesi esnasında tüketilen karbondioksitle dengelenmektedir. Bu bitkiler fazla su gerektirmeden hızla büyüdüklerinden ve genetik modifikasyonlarla selüloz ve hemiselüloz içerikleri zenginleştirilebildiğinden iyi birer sürdürülebilir enerji kaynağı olarak düşünülebilirler. Herhangi bir çevresel etki olmadan kullanılabileceği için bu önemli sorunları çözme potansiyeline sahip olan hidrojen, yeni nesil enerji yakıtları arasında iyi bir alternatiftir. Hidrojen daha sonraki kullanımları için başka bir kaynaktan elde edilmesi gereken “ikincil” bir enerji kaynağıdır. Bu nedenle hidrojen üretim teknolojileri son yıllarda en çok çalışılan ve geliştirilen teknolojiler arasındadır (Momirlan & Veziroglu, 2002). Geleneksel yöntemlerde, tipik olarak ağırlıkça < %10 nem içeren kurutulmuş biyokütle materyali kullanılmaktadır. Ancak biyokütle çoğunlukla daha yüksek oranlarda nem içermektedir ve kurutulması gerekir. Böyle bir kaynağı etkin bir şekilde işlemek için farklı bir teknoloji gereklidir. Hidrotermal gazlaştırma prosesi yüksek nem içeren biyokütlenin belirli sıcaklık ve basınç koşullarında gaz ürünlere dönüştürüldüğü bir prosesdir. Bu süreçte su, sistemin bir katılımcısıdır ve hem reaksiyon ortamı hem de reaktan görevi görmektedir. Bu nedenle biyokütlenin hidrotermal dönüşüm proseslerinde kullanılmasında herhangi bir kurutma ön işlemi gerekmemektedir (Kruse, 2009)

Biyokütlenin hidrotermal gazlaştırılması işleminde kullanılan sıcaklığın önemli etkileri vardır ve literatürde genel olarak hidrotermal gazlaştırma için üç sıcaklık bölgesi tanımlanmıştır;

- 1 Bölge I; (500–700 °C süper kritik su); biyokütle parçalanır ve kok oluşumunu önlemek için aktif karbon veya su–gaz dönüşüm reaksiyonunu desteklemesi için alkali metal katalizörler kullanılır.

- 2 Bölge II; (374–500 °C, süper kritik su) biyokütlenin hidrolizi gerçekleşir ve metal katalizörleri gazlaşmayı kolaylaştırır.
- 3 Bölge III (374 °C'nin altında, kritik altı su) biyokütle hidrolizi yavaştır ve gaz oluşumu için katalizörler gereklidir (X. Zhao vd., 2012).

Karasal biyokütlenin en bol şekli olan lignoselülozik biyokütle, tipik olarak %40–50 selüloz, %10–30 hemiselüloz, %10–30 lignin, %1–10 ekstraktif maddeler ve %20'ye kadar külden oluşur (OSADA vd., 2006a).

Karasal biyokütlenin en bol şekli olan lignoselülozik biyokütle, tipik olarak %40–50 selüloz, %10–30 hemiselüloz, %10–30 lignin, %1–10 ekstraktif maddeler ve %20'ye kadar külden oluşur (OSADA vd., 2006b). Selüloz, hemiselüloz ve lignin tipik olarak biyokütlenin ağırlığının %80–90'ını oluşturur; bu nedenle bileşenleri, biyokütleden elde edilebilen temel platform moleküllerini belirler. Bu platform molekülleri esas olarak bu üç kurucu polimerin monomerlerinden veya bunların doğrudan dehidrasyon veya hidrojenasyon ürünlerinden oluşur. Bu ürünler, biyolojik ve / veya kimyasal yollarla diğer katma değerli kimyasallara ve yakıtlara işlenebilir. Bu birincil kimyasalların lignoselülozik biyokütleden uygun maliyetli üretimi, tüm biyorefineri endüstrisinin gelişimini sınırlayan en önemli engellerden biridir. Çözücü etkileri, esas olarak, reaksiyon hızı, reaksiyon yolları, ürün dağılımları ve verimler dahil kimyasal reaktivitede çözücünün neden olduğu değişiklikleri ifade eder. Hidrojen bağındaki değişiklikler ve farklı dipol momentleri nedeniyle meydana gelen çözücü ve çözünen arasındaki etkileşimlerdeki değişiklikler, tek bir reaksiyonda reaktanların, geçiş durumlarının, aktivasyon enerjisinin ve ürünlerin çözünürlüğünü ve termodinamik durumunu önemli ölçüde değiştirebilir (Shuai & Luterbacher, 2016). Bu nedenle, reaksiyon hızları ve ürün seçiciliği, sadece solvent ortamını değiştirerek belirli bir dereceye kadar kontrol edilebilir. Lignoselülozik biyokütle içinde, tipik olarak amorf hemiselülozla kaplanan selüloz lifleri ayrıca bitki hücre duvarını oluşturmak için lignin ile birbirine bağlanır. Lignoselülozik biyokütle içine gömülü selülozun çözünmesi ve depolimerizasyonu, bu diğer iki bileşenin varlığından dolayı saf selülozun çözünmesinden daha karmaşıktır. Ek olarak, selülozun kristal yapısı, özellikle orta sıcaklıkta ve hatta saf selüloz durumunda selülozun bozulmasını engelleyen bir başka önemli engeldir (McMillan, 1994). Kristalin selülozda, selüloz hidroksil grupları arasındaki güçlü hidrojen bağları, selüloz zincirlerinin su molekülleri tarafından çözülmesini önemli ölçüde bloke ederek, suda çözünür katalizörlerin selülozdaki glikosidik bağlarla temasını sınırlar. Bunun yanı sıra lignin biyokütlenin dekompozizasyonunun önündeki en önemli engellerden biridir. Lignin yapısında hem polar olmayan (aromatik halkalar, metoksi grupları ve eter bağları gibi) hem de polar fonksiyonel kısımların (hidroksil, karbonil ve aldehit grupları gibi) varlığı ligninin orta değerinde bir polariteye sahip olması ile sonuçlanır (Luterbacher, Rand, vd., 2014). Yapısal özelliklerine ve bu polaritesine bağlı olarak, lignini verimli bir şekilde uzaklaştırmak için iki ana adım gereklidir: (1) çözünmesini kolaylaştırmak için ligninin daha küçük bileşenlere depolimerizasyonu ve (2) çok polar

çözücü (örneğin su) veya polar olmayan bir çözücü (örneğin heksan) yerine orta polariteli bir çözücüde (örneğin aseton), etanol ve THF) çözündürülmesi. Biyokütle lignininin yapıdan uzaklaştırılması amacıyla alkol, aseton, THF çözücülerinin ve bunların su ile çeşitli oranlarda karışımlarının kullanıldığı ve lignin giderim yüzdeleri %70–20 aralığında değişen çeşitli ön işlemler literatürde mevcuttur (9). Yapılan çalışmalarda çeşitli organik çözücülerin ligninin çözünürlüğü ve selülozun kristal yapısı üzerinde etkileri olduğu görülmüştür. Örneğin iyonik sıvıların (IL), selüloz kristallliğini bozma yeteneklerinden dolayı 150°C'nin altındaki sıcaklıklarda şekerleştirmeyi mümkün kılabilirdi ancak bu sıcaklıklarda sulu sistemlerde hemen hemen hiç şekerleşme meydana gelmediği bildirilmiştir. G-valerolakton (GVL) gibi organik çözücülerin, lignini çözerek ve asidik protonların aktivitesini artırarak şekere dönüştürme oranlarını artırdığı gösterilmiştir. Organik çözücülerin lignini çözme kabiliyeti, özellikle katalizör ve çözündürülmüş substrat arasında artan kütle transferi nedeniyle ligninin depolimerizasyonunu kolaylaştırmak için de kullanılmaktadır. Dioksan, GVL veya metanolde ligninin hidrojenolizi, bu tip reaksiyon için gözlemlenen en yüksek oran olan %50'ye yakın verime yol açmıştır. ((Luterbacher vd., 2015; Van den Bosch vd., 2015a; Yan vd., 2008)). Düşük sıcaklıklardaki dönüştürme işlemlerinde organik çözücülerin kullanılması, lignin çözünmesini iyileştirmek ve hızlandırmak ayrıca selüloz kristallliğini etkilemek için kullanılabilir, böylece oluşan katı artıkların miktarı azaltılarak biyokütlenin düşük sıcaklıklarda gaz ürünlere dönüşümü desteklenebilir. Bu bağlamda bu çalışmanın amacı, katı lignoselülozik sorgum biyokütlesini subkritik su koşullarında çeşitli çözücülerle birlikte gazlaştırarak, organik çözücülerin gazlaştırmaya etkisini araştırmaktır. Bu çözücülerin düşük sıcaklıklarda yapılacak gazlaştırma işlemlerinde ligninin ve selülozun çözünürlüğünü arttırarak şekerleşmeyi desteklemesi ve oluşan daha basit yapıdaki küçük moleküllerin kolayca gaz ürünlere dönüştürülebilmesinden kaynaklı gazlaştırma verimine katkıda bulunması beklenmektedir. Ayrıca yapılan çalışmalar lignoselülozik biyokütlenin dönüşümünde organik bir çözücü kullanılarak biyokütle ve katalizörler (homojen veya heterojen) arasındaki kütle transfer oranlarının da dramatik bir şekilde artmasıyla reaksiyon hızlarının ve dönüşümün önemli ölçüde artırabileceğini göstermektedir. Biyokütlenin gazlaştırılmasındaki en önemli sorunlardan biri, işlem sırasında oluşan katrandır (tar). Katran birden beşe kadar halkalı yapılarla diğer oksijen içeren yoğunlaşabilir hidrokarbon ve kompleks poliaromatik hidrokarbon (PAH) yapıları içeren bir karışımdır. Biyokütle gazlaştırma ve katran reformasyonunun potansiyel mekanizmaları, olarak gösterilen kısmi yanma reaksiyonları, heterojen reaksiyonlar ve homojen reaksiyonlarla ifade edilebilir. Katalitik reformlama reaksiyonları, karbonhidrat omurgasının C–C bağlarını kırarak karbon monoksit ve hidrojenin bir kombinasyonun oluşmasına neden olur. Ortamda su mevcutsa su–gaz değişim reaksiyonu ile daha fazla hidrojen üretilir. Sulu faz reformlama yönteminde bimetalik katalizörlerle şekerler ve şeker alkolleriyle (polioller) başlayarak H₂ ve CO₂ üretebilir. H₂'ye yönelik seçicilik, farklı metal kompozitler (örn., Pt) ve metal alaşımları kullanılarak kontrol edilebilir. Organik çözücülerin lignin ve selülozun yapısında meydana getirdiği çözünme sonucu oluşan şekerler, furfural ve/veya 5–

hidroksimetilfurfural gibi yapılar bir araya gelerek tar oluşumunun artmasına da sebebiyet verebilmektedir.

1.1. Hidrojen Enerjisi

Potansiyel enerji taşıyıcısı olarak hidrojenin önemi, yakıt hücresi teknolojisindeki hızlı gelişmeler nedeniyle son on yılda önemli ölçüde artmıştır. Hidrojen veya hidrojen bakımından zengin yakıtlar kullanarak çalışan yakıt hücreleri, düşük karbon dioksit emisyonlu gelecekteki sürdürülebilir bir enerji sistemine geçişi katalize etmede büyük faktörler olma potansiyeline sahiptir.

Hidrojen doğada en yaygın bulunan elementtir (yaklaşık %18). Ancak düşük kütle yoğunluğu, bu oranı ağırlıkça %1'e kadar düşürür ve ağırlık dikkate alındığında hidrojeni doğada bulunabilirlik açısından dokuzuncu sıraya düşürür. Hidrojen dünyada elementel halde bulunmak yerine su ve hidrokarbonlara bağlı bir şekilde bulunur. Örneğin, su ağırlıkça %12, kömür ağırlıkça %4–6, doğal gaz yaklaşık %25 hidrojen içermektedir. Dolayısı ile hidrojenin bu yapılardan dönüştürülerek elde edilmesi gerekmektedir.

Benzin ve doğal gaz için uygun altyapıdan farklı olarak, hidrojen dağıtımı için şu anda büyük ölçekli destek altyapıları mevcut değildir ve birinin inşaatı büyük sermaye yatırımları gerektirecektir. Hidrojene ilgi, I. Dünya Savaşı'ndan sonra Avrupa'da artmış ve “hidrojen ekonomisi” ifadesinin ilk kullanımı 1970 yılında General Motors mühendislerine atfedilmiştir (Dunn, 2002). Her ne kadar Goltsov ve Veziroğlu (2002) “hidrojen ekonomisi” kelimelerinin ilk kez 1971'de J. O'M Bockris tarafından girildiğini bildirmiştir. Daha yakın zamanda, dünya çapındaki pek çok faaliyet hidrojene geçişi gelecekteki bir yakıt olarak tanımlamıştır (bkz. örnek, Barreto ve diğerleri, 2003). Elam ve diğ. (2003) ve Collot (2003) Uluslararası Enerji Ajansı'nın Hidrojen Programını ve araştırma ve geliştirme faaliyetlerini tanımlamaktadır.

Her ne kadar hidrojen üretimi, depolanması ve dağıtım teknolojileri şu anda dünyadaki kimyasal ve arıtma endüstrileri tarafından ticari kullanımda olsa da mevcut hidrojen depolama ve dönüştürme teknolojileri enerji uygulamalarında yaygın kullanım için hala çok maliyetlidir. Son olarak, mevcut enerji politikaları, daha fazla hidrojen kullanımını teşvik edecek enerjinin dış çevre ve güvenlik maliyetlerinin dikkate alınmasını teşvik etmemektedir. Hidrojenin gerçekçi bir enerji seçeneği olarak geliştirilmesi, farklı bir paydaş grubu tarafından benzeri görülmemiş bir düzeyde sürekli ve koordine edilmiş faaliyetler gerektirecektir.

1.2. Biyokütle Enerjisi

Biyokütle, canlı veya kısa süre önce canlı olan organizmalardan elde edilen fosilleşmemiş bütün biyolojik materyallere verilen isimdir. Biyokütle, bir enerji kaynağıdır ve endüstriyel olarak biyokütle yakıt üretmek veya çeşitli endüstriyel sebeplerle üretim yapılmak için kullanılır. Biyokütle üretimi için, şeker kamışı, şeker pancarı, soya fasulyesi vs. kullanılabilir. Petrol ihtiyacını minimize etmek ayrıca küresel ısınmayı azaltabilmek adına yenilenebilir yakıtların kullanılması sebebiyle

biyokütleden enerji üretilmesi gelişen ve gelişmeye devam eden bir endüstri alanıdır. Bitkiler güneş ışınlarını fotosentez yoluyla depolarlar. Biyokütlerdeki karbon, bitkilerin karbondioksiti fotosentez yoluyla parçalaması sonucu elde edildiği için, biyokütleden enerji üretimi havadaki karbondioksit miktarında değişikliğe sebep olmaz.

1.2.1. Lignoselülozik Biyokütlenin Yapısı ve Özellikleri

Lignoselülozik biyokütle, dünyadaki en ekonomik ve oldukça yenilenebilir doğal kaynaktır. Lignoselülozik biyokütle; mısır, saman, buğday gibi çeşitli tarım ürünlerinin atıkları, yosun, yosunsu atıkları (çam, kavak ladin), kağıt endüstrisi atıkları ve enerji bitkilerini (switchgrass, kenaf, sorghum vb.) kapsar (Nanda vd., 2015). Lignoselülozik biyokütlerde birincil bileşenler selüloz, hemiselüloz ve lignindir ancak bu bileşenlerin kompozisyonlar, farklı biyokütle türleri için farklılık gösterir. Bitki hücrelerinde bulunan lignoselüloz, kovalent bağlanma, moleküller arası köprüler ve van der Waals kuvvetleri tarafından desteklenen, enzimler, mikroorganizmalar, zararlı böcekler ve böceklerin saldırısına karşılık vermesini sağlayan karmaşık bir kristal ağ oluşturur (Kumar vd., 2009). Tipik bir lignoselülozik biyokütle, %35-55 selüloz, %20-40 hemiselüloz ve %15-25 ligninden oluşur (Nanda vd., 2015). Selüloz, hidrojen bağı ve van der Waals kuvvetleri ile birbirine bağlanmış, (1,4)-glikozidik bağlarından oluşan ve D-glikoz alt birimlerinden oluşan bir glikoz polimeridir (Sjöström, 1993). Biyokütlerde selüloz hem kristal hem de amorf formlarda ortaya çıkar. Şekilsiz selüloz kolayca hidrolize edilebilirken, kristalli selüloz, yüksek kristallik derecesinden dolayı seyreltik asitler, alkaliler ve enzimler içeren ön işlem gerektirir (Duque vd., 2014). Hemiselüloz, glikoz, mannoz, ksiloz ve arabinoz gibi glikoz, mannoz, ksiloz ve arabinoz gibi şeker asitleriyle (örneğin metilglukuronik asit ve galakturonik asit) oluşan bir polisakarit karışımıdır. Polimerizasyon dereceleri de 20-200 arasındadır. Çoğu bitkisel materyalin 1/3 ila 1/4 ü hemiselülozdan oluşur. Lignin ise, selülozu ve hemiselülozu birbirine sıkıca bağlayan ve kompleks bir ağ oluşturan ester bağlarıyla bağlantılı bir fenil propan polimeridir (Kumar et al. 2009). Ligninin polimerik doğası, şekerlerin selüloz ve hemiselülozdan ekstrakte edilmesini zorlaştırır, bu da biyokütlenin biyolojik dönüşümünden önce bir ön muamele işlemine tabi tutulmasını zorunlu kılar. Taninler, reçineler, terpenoidler, yağ asitleri, klorofil, polar mumlar ve sterol gibi özütler ve ayrıca pektin de biyokütlerde az miktarda bulunur (Naik vd., 2010). Ekstraktlar bir biyokimyasal kaynağıdır ve biyokütleden katma değer sağlayan ürünlerdir. Biyokütlerde bulunan inorganik bileşenler arasında, alkalın metaller, fosfor ve bitkinin (biyokütle) yaşam döngüsü boyunca su ve metabolitlerin iletilmesinde ayrılmaz bir parçası olan diğer metalik tuzlar bulunur.

1.2.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle, botanik ve biyolojik kaynaklardan gelen, canlı ve yakın zamanda ölmüş biyolojik türlerden elde edilen tüm organik maddeleri içerir (yani kömür ve petrol gibi fosil yakıtları içermez). Gelişmesi milyonlarca yıl süren fosil yakıtların aksine, biyokütle yenilenebilir bir kaynak olarak

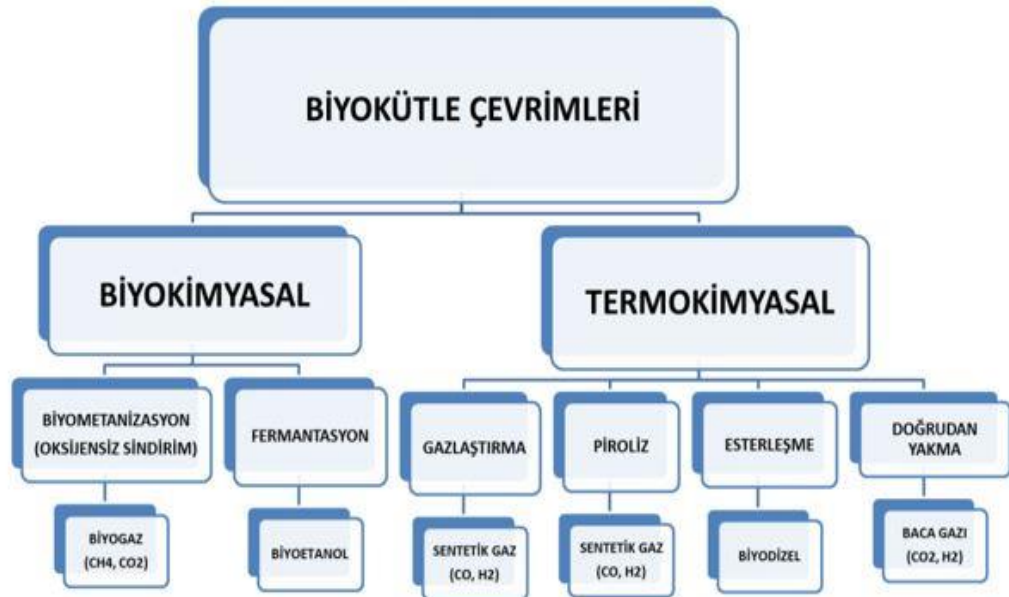
kabul edilir. Genel olarak biyokütle, atmosferden karbondioksit (CO₂) emerek fotosentez yoluyla nispeten hızlı büyür (Rafati vd., 2017'a). Biyokütle yakıldığında CO₂ salınımı gezegene fazladan CO₂ eklemeyiz, bu nedenle karbon nötr olarak da kabul edilir. Biyokütle çeşitli kaynaklardan gelir, bazı örnekler tarımsal (küspe, fındık kabuğu, saman), orman (ağaçlar), biyolojik (suda yaşayan türler, hayvan atıkları) ve belediye (kanalizasyon çamuru, evsel atık) gibi ikincil biyokütle kaynaklarıdır. Bununla birlikte, bu kaynaklar iki ana gruba ayrılabilir: birincil biyokütle (odun gibi lignoselülozik ve tahıllar gibi karbonhidratlar) ve ikincil biyokütle veya atık (belediye, hayvan ve tarımsal atıklar). Bu çalışmada, lignoselülozik biyokütle ve atıktan türetilen yakıtlar enerji üretimi için hammadde olarak kullanılmıştır. Lignoselülozik biyokütle esas olarak bir bitkinin lifli kısmıdır ve üç ana bileşenden oluşur: selüloz, hemiselüloz ve lignin (Sudiro & Bertucco, 2009). Günümüzde, hızlı büyüdükleri ve birim arazi alanı başına yüksek enerji verimine sahip oldukları için enerji üretimi için lignoselülozik malzemelerin (yani enerji bitkilerinin) yetiştirilmesine yönelik artan bir ilgi vardır (Rafati vd., 2017a).

1.2.3. Biyokütle Kaynağı Olarak Sorgum

Sorgum (Green go), tek yıllık ve yaprak sap oranı yüksek olan odunsu bir biyokütle türüdür. Boyu yaklaşık 2,5 m ye kadar uzayabilir. Ekiminden yaklaşık 50 gün sonra hasat edilen sorgum bitkisi hastalık ve zararlılara karşı oldukça toleranslıdır. Sorgum bitkileri kurak ve yarı kurak bölgelerde iyi gelişmekle birlikte, kurak dönemlerde su stresine karşı oldukça dirençlidirler (Barnes ve ark. 1995).

1.2.4. Biyokütle Uygulanan Dönüşüm Süreçleri

Biyokütle çeşitli dönüştürme yöntemleri vasıtasıyla katı, sıvı ve gaz ürünlerin üretimi için hammadde olarak kullanılabilir (Şekil 1). Biyolojik veya biyokimyasal prosesler, hammaddenin kimyasallar, katalizörler, ısı veya bunların bir kombinasyonu kullanılarak kimyasal dönüşümünü içerir. Bu dönüşüm rotası temel olarak yenilenebilir hidrokarbonlar (yani etanol) üretmek için şekerlerin fermantasyonuna dayanmaktadır. Örneğin, lignoselülozik biyokütle, bir ön işlem yöntemiyle lignini (lignoselülozik matristeki bileşenlerden biri) çıkarmak ve ardından şeker üretmek için hidroliz yapmak için kullanılır. Bu şekerler daha sonra fermantasyon yoluyla sakarifiye edilir. Biyolojik veya biyokimyasal dönüşüm yolu üç ana kategoriye ayrılır: (i) sindirim (aerobik ve anaerobik), (ii) fermantasyon ve (iii) asit hidrolizi veya enzimatik (Huang vd., 2017).



Şekil 1.1. Biyokütle çevrim prosesleri

1.2.5. Biyokütlenin Termokimyasal Dönüşüm Prosesleri

Termokimyasal dönüşüm, herhangi bir organik maddeyi dönüştürmek ve çıktıları yakıt, kimyasal, elektrik ve ısı üreten çok çeşitli kaynaklara yükseltmek için yüksek sıcaklık koşullarını (200-1500 °C) ifade eder. Reaksiyon ürünleri arasında gazlar (hidrojen, karbon monoksit, karbon dioksit, metan, vb.), karbon ürünleri (kül, kömür) ve yoğuşabilir sıvılar (su, katran) bulunur. Nihai sıcaklık, ısıtma hızı, reaktör konfigürasyonu ve hatta hammadde gibi çeşitli parametreler ürün oranlarını etkiler (Hamelinck vd., 2004; Martín & Grossmann, 2011; Rafati vd., 2017b; Sarkar vd., 2011).

1.2.6. Piroliz

Piroliz hammaddenin 250-700 °C arasında değişen sıcaklıklarda oksijensiz ortamda termal dönüşümüdür. Piroliz işleminin üç temel çıktısı vardır: katı (çar), sıvı (piroliz yağı veya katran) ve gaz. Bunların hepsi yanıcı özelliklere sahiptir. Katı ürün genellikle çar (veya odun kömürü, biyoçar vb. türevleri) olarak adlandırılır. Çar, yüksek karbon içeriğine (>%70) ve düşük kül içeriğine (<%5) sahip olacak şekilde karakterize edilir (Tabasová vd., 2012). Sıvı ürün, katran (veya piroliz yağı) olarak bilinen ve bir miktar su içeren koyu renkli bir sıvıdan oluşur. Katran, işlemin şiddeti arttıkça (yani piroliz sıcaklığı, basınç, reaksiyon süresi vb.) daha büyük bileşiklere dönüşebilen bir hidrokarbon karışımıdır. Nihai gaz ürünü, yoğuşabilen gazlar (buhar ve daha ağır moleküler ağırlıklı gazlar) ile yoğuşamayan gazların (H₂, CO, CO₂, CH₄, vb. gibi düşük moleküler ağırlıklı gazlar) bir karışımıdır.

1.2.7. Yanma

Yanma, hammaddeyi yüksek sıcaklıklarda (750-1000 °C) toplam oksidasyona tabi tutarak yakıt malzemesini sıcak bir baca gazına ve yanmayan malzemeyi kararlı inorganik maddeye (kül) dönüştürür. Bu ekzotermik süreç örneğin yakma tesislerinde gerçekleşir. Atıkların işlenmesiyle ilgili olarak, atık kütlelerini (%75'e kadar), hacmini (%90) ve tehlikesini azaltabildiği için yakma en yaygın kullanılan yöntemdir (Elliott vd., 1999a; Nguyen vd., 2015a; X. Pan vd., 2006a). Bu teknik aynı zamanda enerjiyi geri kazanarak yaklaşık %20 verimlilikle elektrik (Fu vd., 2010a) üretebilmekte ve atıktan bazı mineral ve kimyasal içerikleri geri kazanabilmektedir. Ancak atık yakma sadece yüksek ekonomik ve işletme maliyetleriyle (Q. Li vd., 2010b) değil aynı zamanda kirlilikle de ilişkilidir. AB Atık Yakma Direktifi 'ne (2000/76/EC) göre hava kirliliği, çevresel yasal sınır değerlerini karşılamak için kontrol edilmelidir. İzlenecek ve ölçülecek bileşikler şunları içerir: partiküller, NO_x, SO_x, CO_x, HCl, HF, organik izler ve bazı ağır metaller (Cd, Hg, Pb, Sb, Cr, Ni, vb.). Organik türler çeşitli hidrokarbonları içerir: halojenli aromatik hidrokarbonlar, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), benzen, toluen, ksilen (BTX), dioksinler ve furanlar. Örneğin, dioksinler (poliklorlu dibenzo-para-dioksinler, PCDD'ler) ve furanlar (poliklorlu dibenzofuranlar, PCDF'ler) kanserojen olduğu ve bağışıklık sistemi hasarına neden olduğu düşünülen toksik kimyasal hava kirleticilerinden biridir (H. Zhao vd., 2010a).

1.2.8. Gazlaştırma

Gazlaştırma, enerji üretimi veya kimyasalların ve yakıtların üretimini içeren enerji amaçları için kullanılmak üzere yanıcı bir gaz (üretici gaz, sentez gazı veya sentez gazı olarak da adlandırılır) üretmek için bir hammaddenin kısmi oksidasyonudur. Proses, oksijen eksikliği olan bir ortamda yüksek sıcaklık aralığında (700-1300 °C) bir gazlaştırma maddesi (hava, oksijen, buhar, karbondioksit veya bunların kombinasyonu) eklenerek gerçekleştirilir. Hammadde, gazlaştırma maddesi ile ve reaktör konfigürasyonunun gerektirmesi halinde bir yatak malzemesinin varlığında reaksiyona girer. Gazlaştırma teknolojisi, kömür, biyokütle veya atık gibi çeşitli katı hammaddeleri kabul edebildiği için yüksek bir esneklik sergiler (Lee vd., 2009). Bu termokimyasal dönüşüm yolu, piroliz işlemine benzer şekilde üç ana çıktı üretir: katı bir kalıntı (kül ve bir miktar dönüştürülmemiş karbon veya kömür), sıvı bir fraksiyon (hidrokarbonlarla su karışımı) ve gaz (H₂, CO, CO₂, CH₄ ve diğer bileşiklerin bir karışımı); ancak istenen ana ürün gazdır. Üretici gazı sıvı yakıtlar (dizel, benzin), metanol, amonyak, sentetik doğal gaz (SNG) ve enerji üretiminde (ısı ve elektrik) kullanılmaktadır (Van den Bosch vd., 2015b). Yanıcı bir gaz üretmenin avantajlarına rağmen, gazlaştırmanın ana dezavantajı yatak sinterlemesi, cüruflaşma, korozyon, kirlenme ve partiküller (uçucu kül), yoğunlaşabilir hidrokarbonlar (katran) ve eser kirleticiler (örneğin H₂S, HCl, NH₃) gibi sentez gazında bulunan safsızlıkların salınımı ile ilgili operasyonel problemlerdir (Lenihan vd., 2010; Malester vd., 1992).

Gazlaştırma İşleminde Meydana Gelen Reaksiyonlar

Gazlaştırma süreci piroliz, gazlaştırma ve yanma reaksiyonlarının bir kombinasyonu olarak tanımlanabilir, bu nedenle birden fazla reaksiyon içeren karmaşık bir süreçtir (Çizelge 1.1). Tipik bir gazlaştırma sürecindeki aşamaların ve reaksiyonların bir sırası aşağıdaki gibi açıklanmaktadır:

- Piroliz: Gazlaştırıcı içindeki ısı yakıtı uçurarak su, düşük moleküler ağırlıklı bileşikler ve kömür (R1) açığa çıkarır.
- Gazlaştırma: Piroliz adımıyla üretilen kömür, gazlaştırma maddesi ve devolatilasyon reaksiyonlarından üretilen diğer gazlarla reaksiyona girer. Karbon reaksiyonlarının (R2-R6) yanı sıra, homojen ve katran reaksiyonlarını (R7-R19) içeren başka gaz reaksiyonları da meydana gelir.
- Yanma: Bu aşama oksidasyon reaksiyonlarını içerir (R2-R3). Gazlaştırma gibi oksijensiz koşullarda, R3 reaksiyonunun gerçekleşme olasılığı tam bir yanmadan (R2) daha yüksektir.

Çizelge 1.1. Gazlaştırma sürecindeki ana reaksiyonlar (Bergius, 1937; Z.-S. Liu vd., 2012; Wijaya vd., 2014)

İsim	Reaksiyon	ΔH_r° (kJ/mol)	
Devolatilasyon Reaksiyonu	Yakıt + ısı $\rightarrow$ uçucular ($\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{N}_2 +$ hafif hidrokarbonlar) + tar + çar	>0	R1
Heterojen Faz Reaksiyonları			
<i>Yanma reaksiyonları</i>			
Yanma	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-394	R2
Yarı-yanma	$\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$	-111	R3
<i>Gazlaşma reaksiyonları</i>			
Boudouard Reakasyonu	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	+172	R4
Su-Gaz reaksiyonu	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	+131	R5
Hidrojenasyon veya hidrogazlaştırma	$\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	-75	R6
Homojen Faz Reaksiyonları			
Metanasyon	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165	R7
Metan reforming/buhar reforming	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	+206	R8
Kuru reformlama	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	+247	R9
Metan oksidasyonu	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-283	R10
Metan yarı oksidasyonu	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-36	R11
Su-gaz kayma	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41	R12
CO oksidasyonu	$\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-284	R13
Hidrojen oksidasyonu	$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	-242	R14
Tar(Katran) Reaksiyonları /Tar: C_mH_n)			
Yarı-oksidasyon	$\text{C}_n\text{H}_m + (n/2)\text{O}_2 \rightarrow n\text{CO} + (m/2)\text{H}_2$	Yüksek derecede endotermik	R15
Kuru reform	$\text{C}_n\text{H}_m + n\text{CO}_2 \rightarrow (2n)\text{CO} + (m/2)\text{H}_2$		R16
Buhar-reform	$\text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow (m/2+n)\text{H}_2 + n\text{CO}$		R17
Hidrojenasyon	$\text{C}_n\text{H}_m + (2n-m/2)\text{H}_2 \rightarrow n\text{CH}_4$		R18
Termal kraking	$\text{C}_n\text{H}_m \rightarrow (m/4)\text{CH}_4 + (n-m/4)\text{C}$		R19

Çizelge 1.1’de her bir reaksiyonda açığa çıkan veya absorbe edilen enerji, 25 °C sıcaklığa ayarlanmış standart reaksiyon ısısı (ΔH_r°) ile verilmiştir. Gazlaştırma reaksiyonlarının çoğu endotermik ($\Delta H_r^\circ > 0$), yani ısıyı absorbe eden reaksiyonlar olmasına rağmen, bazıları ekzotermik ($\Delta H_r^\circ < 0$) reaksiyonlar olarak da ısı açığa çıkarabilir. Genel olarak, ekzotermik reaksiyonlarda açığa çıkan ısı, endotermik reaksiyonların ısı tüketimini sağlamak için yeterli olabilir.

1.2.9. Sulu Faz Reformlama (Aqueous Phase Reforming, (APR))

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

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

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

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

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

- 1.2.9.1 Kullanılan oksijenli bileşikler yanıcı ve zehirleyici özelliği yoktur, depolanıp rahatça taşınabilir.
- 1.2.9.2 APR yöntemi, sudan gaza geçiş reaksiyonlarının sıcaklığında ve basıncında meydana geldiğinden, reaktör içerisinde az miktar CO ve yüksek miktar hidrojen verimini elde edilebilir kılar.
- 1.2.9.3 APR yöntemi yüksek olmayan sıcaklıklarda çalışmamızı sağlar bu da karbonhidratlar gibi organik moleküllerden yüksek sıcaklıklara oluşan ayrışma reaksiyonlarını en aza indirir bu reaksiyonlar istenmeyen reaksiyonlardır.
- 1.2.9.4 APR da biyokütle kullanılırken hiçbir kurutma işlemine gerek duyulmaz. (Davda ve ark., 2005; Huber ve Dumesic, 2006) Bu konuda iki adet USA patenti alınmıştır (US Patent Appl. Nos: 0030170171 ve 0050207971).

1.3. Deneysel Tasarım Yöntemi

Yanıt yüzey metodolojisi (Response surface methodology, RSM), ampirik model oluşturma için matematiksel ve istatistiksel tekniklerden oluşan bir koleksiyondur. Deneylerin dikkatli bir şekilde tasarlanması ile amaç, birkaç bağımsız değişkenden (giriş değişkenleri) etkilenen bir yanıtı (çıkıtı değişkeni) optimize etmektir. Bir deneme, çıkıtı yanıtındaki değişikliklerin nedenlerini belirlemek için girdi değişkenlerinde değişikliklerin yapıldığı, işlemler adı verilen bir dizi testtir. İlk olarak, deneysel yanıtları modellemek için RSM geliştirilmiştir (Box ve Draper, 1987) ve daha sonra sayısal deneylerin modellenmesine geçmiştir. Fark, yanıt tarafından oluşturulan hata türündedir. RSM'de hataların rastgele olduğu varsayılmaktadır.

RSM'nin tasarım optimizasyonuna uygulanması pahalı analiz yöntemlerinin maliyetini azaltmayı amaçlar. Tepki, üç boyutlu uzayda veya yanıt yüzeyinin şeklini görselleştirmeye yardımcı olan kontur çizimleri olarak grafiksel olarak gösterilebilir.

RSM uygulamasının bir optimizasyon tekniği olarak uygulanmasındaki bazı aşamalar şunlardır: (1) tarama çalışmaları ve deneysel bölgenin sınırlandırılması yoluyla, çalışmanın amacına ve deneyime göre sistem üzerinde ana etkilerin bağımsız değişkenlerinin seçimi; araştırmacının; (2) deney tasarımının seçimi ve seçilen deney matrisine göre deneylerin yapılması; (3) elde edilen deneysel verilerin bir polinom fonksiyonuna uygun olarak matematiksel - istatistiksel muamelesi; (4) modelin uygunluğunun değerlendirilmesi; (5) optimal bölgeye doğru bir yer değiştirme gerçekleştirme gerekliliğinin ve olasılığının doğrulanması; ve (6) çalışılan her değişken için optimum değerlerin elde edilmesi.

Yanıt yüzey analizi yönteminde amaç çeşitli bağımsız değişkenlerin etkisindeki fonksiyonların çıkıtı değerlerinin optimize edilmesi ve bu bağımsız değişkenlerin farklı seviyelerinin fonksiyon üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesidir. Bu fonksiyonların lokal minimum ve lokal maksimum değerlere ulaşması için maksimum artış veya azalışın yönüne doğru hareket etmeyi temel alır (Montgomery, 2012). Cevap yüzeyi yöntemi için birçok özel tasarımlar üzerinde çalışılmıştır. Bu tasarımlar cevap yüzeyi problemlerinin çözümünde daha sağlıklı çözümler üretmektedirler. Merkezi bileşik tasarımlar ve Box-Behnken tasarımları bu alanda en çok başvurulan deney tasarım yöntemleridir (Box ve Draper 1987). Box-Behnken tasarımı, ikinci dereceden model parametrelerinin tahmininde kullanılan, eksik çok faktörlü tasarımlardan gelen çeşitli rotasyonel tasarımlardır. Box-Behnken tasarımları için test noktalarının sayısı " $N = 2k(k - 1) + nc$ " denkleminde belirlenir; burada " k " faktörlerin sayısını ve " nc " merkezi deneme sayısını gösterir (Ioelovich, 2012; Luterbacher, Martin Alonso, vd., 2014). Tasarımdaki tüm faktörler için alt ve üst sınırlar aynı anda asla kaplanmadığından, aşırı değerlerden gelen tatmin edici sonuçlar Box-Behnken tasarım tarafından önlenir. Box-Behnken deneysel tasarımları daha az tasarım noktasına ve daha az sayıda deney yapılacaktır. Ayrıca, her bir faktör, merkezi kompozit tasarımlar için gerekli olan (alfaya eşit olmadığı sürece), beş yerine sadece üç seviye gerektirir; bu, aynı sayıda merkezi kompozit tasarımlara göre deneysel olarak daha uygun ve daha ucuzdur.

1.4. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Bu çalışmada subkritik koşullarda sorgum bitkisinin subkritik su koşullarında gazlaştırılmasında çeşitli çözücülerin etkisi incelenecektir. Bu noktada sorgum bitkisi ile benzer koşullarda yapılmış herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Organik çözücülerin lignoselülozik sorgumun lignin ve selüloz yapısını çözündürmesi ile meydana gelen ürünlerin gazlaşma verimini artırması prosesin ılımlı koşullarda enerji etkinliğinin artmasına neden olacaktır. Gazlaştırmada kullanılacak hidrojen üretiminde etkin reaksiyonları destekleyen ve katran oluşumunu engelleyen katalizörlerin kullanımıyla birlikte, organik çözücülerin karmaşık biyokütle yapısını çözündürmedeki olumlu etkisinin bir araya gelmesi birim biyokütleden elde edilen gaz ürün verimini ve özellikle hidrojen verimini arttırması beklenmektedir. Bu anlamda özellikle düşük sıcaklıklarda gazlaşma verimi çok yüksek olmayan hidrotermal gazlaştırma prosesinin hem enerji verimliliği arttırılmış olacak hem de ılımlı koşullarda hidrojen üretimi için uygun bir teknoloji geliştirilmiş olacaktır. Biyokütleden enerji elde etme gereksinimine kaynak olarak, sorgum gibi hızlı büyüyen ve ülkemizde de yetişebilen bir enerji bitkisinden ucuz yolla temiz enerji eldesinin global olarak hem dünya genelinde hem de ülkemizde temiz yakıt kullanım çabalarına önemli katkılar getireceği düşünülmektedir.

Biyokütlenin gazlaştırılmasında elde edilen gerek çeşitli kimyasallar ve hidrojen gazı eldesi, gerekse biyoyakıt üretimi bütün dünyanın gündemindedir. Bu nedenle bu çalışmada yapılacak araştırmaların her aşamasında ulaşılabilecek geliştirmeler çok yaygın bir alanda ilgi görebilecektir. Sorgumun subkritik su ve buhar koşullarında organik çözücülerle birlikte gazlaştırılması daha önce yapılmamış, bu tez kapsamında ilk defa gerçekleştirilmesi de bu konuyu özgün kılan parametrelerden birisidir. Bu proseste hidrojen gazının yanı sıra oluşan sıvı ürünlerin de analizi yapılarak sıvı ürün içeriği de belirlenecektir. Ayrıca yapılacak AR-GE çalışmalarının sonunda özgün bilimsel yayınların da gerçekleştirileceği açıktır. Bu çalışma sorgumdan hidrojen üretimini temel aldığı ve biyokütlenin dünyanın her tarafında ve ülkemizde yetiştirilebiliyor olması nedeniyle çok yaygın bir etkisi olacağı beklenir. Tez kapsamında yapılacak çalışmaların bilimsel literatüre de önemli katkılar getirebileceği düşünülmektedir. Biyokütleden enerji elde etme gereksinimine kaynak olarak, sorgum gibi hızlı büyüyen ve ülkemizde de yetişebilen bir enerji bitkisinden ucuz yolla temiz enerji eldesinin global olarak hem dünya genelinde hem de ülkemizde temiz yakıt kullanım çabalarına önemli katkılar getireceği düşünülmektedir. Sorgumun subkritik su ve subkritik buhar koşullarında gazlaştırması konularındaki geliştirme çalışmalarının sonuçları benzer diğer tüm biyokütlelerin benzer proseslerde işlenmelerinde emsal teşkil edecektir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Hidrotermal işlemler üç ana sıcaklık bölgesinde incelenmektedir ve biyokütlenin hidrotermal yöntemlerle gazlaştırma işlemlerinin çoğu 500°C üzerinde süperkritik su koşullarında gerçekleştirilmektedir. Hidrotermal biyokütle gazlaştırma alalındaki çalışmalar Modell ve ark. tarafından yapılan glikozun sulu fazda dönüştürülmesi ve ayrışması süper kritik suda orman ürünlerinin gazlaştırılması ve sıvılaştırılması çalışmalarını ve kömür oluşumunun anlaşılması amacıyla çeşitli karbonhidratların biyokütlenin dönüşümünü inceleyen erken dönem çalışmaları temel almaktadır (X. Zhao vd., 2009).

Bildirilen çalışmaların çoğu model bileşiklerle, çoğu durumda glikozla ilgilidir. Biyokütle çok heterojen bir hammaddedir ve çeşitli, aynı zamanda inorganik bileşenlerin karmaşık bir karışımını temsil eder. Bu nedenle, gerçek biyokütlenin dönüşümü sırasında kimyasal işlemlerin anlaşılması zordur. Biyokütlelerle aynı fonksiyonel gruplara sahip olan, ancak onlardan farklı olarak saf maddeler olan ve çok daha basit bir yapıya sahip olan model maddeler yardımıyla, sıcaklık, basınç, konsantrasyon, ısıtma oranları gibi prosesle ilgili parametrelerin etkisi ve diğerleri incelenir ve ana reaksiyon yolları belirlenir. Aynı reaksiyon parametrelerine bağımlı olan aynı tip reaksiyonların biyokütle dönüşümüne uygulandığı varsayılır. Bu yaklaşımla hidrotermal gazlaştırma işlemlerinin daha iyi anlaşılması sağlanır.

Biyokütle dönüşümü alanında, en eski ve en iyi bilinen çözücü etkisi, seyreltik asit ön işlemine kıyasla asidik organosolv ön işlemi sırasında lignin gideriminin önemli ölçüde artmasıdır. Benzer bir asit yüklemesinde, sulu fazda %20 lignin çıkarılmasına kıyasla organik çözücüler içinde %70'in üzerinde lignin çıkarılabilir (Çizelge 2). Kalan selülozdan enzimatik şeker üretim oranları ve şekerlerin verimlerinin, lignin giderilmesine bağlı olarak önemli ölçüde arttığı gösterilmiştir ((X. Zhao vd., 2009)). Organik çözücülerin proses verimini arttırması amacı ile ilgili literatürde yapılan çalışmaların bir kısmı Çizelge 2.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Farklı çözücülerin gazlaştırma verimine etkileri ile ilgili yapılan literatür çalışmaları.

Proses	Hammadde	Çözücü	Dönüşüm Verimi (%)	Referans
Sakkarifikasyon	Lignoselülozik biyokütle	Su, H ₂ SO ₄ , HCl, H ₃ PO ₄ , HF, IL, GVL	Glukoz %50–83 Glukoz %80–89 Glukoz %70–82 Glukoz %70–82	(X. Pan vd., 2006b) (Nguyen vd., 2015b; Saeman, 1945a; H. Zhao vd., 2010b)
Ön işlem	Lignoselülozik biyokütle	Su, Metanol, etanol, aseton, THF, IL	Glukoz %51–90 Glukoz %80–98 Glukoz %78–97	(C. Li vd., 2010; Q. Li vd., 2010a; Weerachanchai vd., 2012)
HMF üretimi	Glukoz veya früktoz	Metanol, etanol, THF, GVL, su	Monomer (%5–50) HMF %10–27 (glukoz)	(Carlini vd., 2004; Chareonlimkun)

			HMF %50–60 fruktoz	vd., 2010; Y. Li vd., 2009; Seri vd., 2001; Weerachanchai vd., 2014)
Furfural üretimi	Ksiloz	Su DMSO, GVL,toluen,aseton	Furfural %30–48 Furfural % 59–85	(DIAS vd., 2005; Yamazaki vd., 2006a)
Sıvılaştırma	Lignoselülozik biyokütle	su Metanol, aseton, etanol, propanol, butanol, oktanol, dekanol, tetralin, gliserol...	Sıvı+gaz % 35–58 Sıvı+gaz % 40–99	(Fan vd., 2011; Z. Liu & Zhang, 2008; Miller & Fellows, 1985a, 1985b; Yamada vd., 2007; Yamazaki vd., 2006b)

Literatürde biyokütlenin düşük sıcaklıklarda çeşitli katalizörlerle sulu fazda gazlaştırılması ile ilgili örnekler mevcuttur. Cortright ve ark. (2010) hidrojenin, platin bazlı bir katalizör kullanılarak tek reaktörlü sulu fazlı bir reformasyon sürecinde 500 K'ye yakın sıcaklıklarda şeker ve alkollerden üretilebileceğini göstermiştir ve katalitik sulu faz reformlama prosesinin yenilenebilir biyokütle ve biyokütle atıklarından çıkarılan karbonhidratlardan hidrojen açısından zengin yakıt gazı üretimi için yararlı olabileceğini göstermişlerdir. Ancak katalizör kullanmaksızın yapılan düşük sıcaklıktaki gazlaştırma çalışmalarında dönüşüm verimleri oldukça düşük gözlenmektedir. Bu nedenle kritik altı sıcaklıklarda yapılan çalışmaların çoğu katalizör kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalardan oluşmaktadır. Hidrotermal gazlaştırma sırasında biyokütle, hidroliz reaksiyonları ile daha düşük moleküler ağırlıklı bileşiklere ayrışır. Hidroliz reaksiyonunun dışında, termal ayrışma, su–gaz–kayma reaksiyonu ve metanasyon gibi birçok başka reaksiyon da gerçekleşir. Yüksek sıcaklıklar, biyokütlerdeki bileşenlerin bağlarını kırarak H₂, CH₄, CO ve CO₂ gibi gazların oluşumunu sağlar. Kritik altı sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidrotermal gazlaştırma sırasında bir katalizör gereklidir. Bu amaçla, nikel, rubidyum, rodyum ve alkali tuzları yaygın olarak katalizör olarak kullanılmaktadır (Elliott vd., 2004). Elliott ve ark. 623 K ve 21 MPa'da laboratuvar ölçekli akış tipli bir reaktör ile gazlaştırma için destekli rutenyum ve nikel katalizörlerinin faaliyetlerini incelemiştir. Gübre tahılı ve bira fabrikasının bitmiş tahılı gibi çeşitli atık sular tamamen gazlaştırılarak metan ve karbondioksit dönüştürülmüştür. Ayrıca bu koşullarda rutenyumun nikelden daha kararlı bir katalizör olduğunu bildirmiştir (Elliott, Phelps, vd., 1994; Elliott, Sealock, vd., 1994; Elliott vd., 1993, 1999b).

Minowa ve ark. (1998 1999), 623 K sıcaklık, 25 MPa basınç ve 10 ila 180 dakika reaksiyon süresinde bir parti tipi reaktör ile selülozun nikel, paladyum ve platin katalizörleri üzerinde gazlaştırılmasını gerçekleştirmiştir. Metan ve karbondioksitin ağırlıklı olarak destekli nikel katalizörler üzerinden üretildiğini, hidrojen ve karbondioksitin ise destekli paladyum ve platin

katalizörlerden elde edildiğini bildirdiler ((Minowa vd., 1998; Minowa & Ogi, 1998)). Fang vd. (2004) parti tipi mikro reaktör (50 µL) kullanarak nikel katalizörü ile selüloz gazlaşmasını gözlemlemiş ve ısıtma hızının kömür oluşumunu etkilediğini bildirmiştir ((Minowa vd., 1998)).

Davda vd. (2003), 483 ila 498 K arasındaki sıcaklıklarda ve 2,2 MPa'da silika destekli nikel, rutenyum, paladyum, platin ve rodyum üzerinde glikoz model bileşiği olarak etilen glikolün gazlaştırıldığını bildirmiştir. Karbon bazında gaz halindeki ürün verimi rutenyum> rodyum, platin> nikel, paladyum mertebesindeydi. Hidrojenin seçiciliği paladyum> platin> nikel> rutenyum> rodyum sırasındaydı ve alkan seçiciliği için ters eğilim görüldü. Rutenyum, C – C bağının kırılmasında çok aktifti. Gazlı ürünlerin seçiciliği, su–gaz geçişi ve metanasyon reaksiyonları için metallerin katalitik özellikleri tarafından yönetilir ((Davda vd., 2003; Fang vd., 2004; Minowa & Ogi, 1998)). Cortright vd. (2002) 523 K ve 5.6 MPa'da yığın tipi bir reaktör ile desteklenen bir platin katalizör üzerinde glikozun gazlaştırılmasını bildirdi. 24 saatlik reaksiyon süresinde karbon bazında %84 gaz halinde ürün verimi elde etmişlerdir (Cortright vd., 2002). Çizelge 3 'de çeşitli model bileşik ve biyokütle türlerinin düşük sıcaklık koşullarında gazlaştırılmasında kullanılan katalizörlerden bazıları ve gazlaştırma işlemlerinden elde edilen ürün gazındaki hidrojen yüzdeleri verilmiştir.

Çizelge 2.2. Düşük sıcaklıklarda (200–300°C) çeşitli model bileşik, biyokütle ve atık su örnekleri ile yapılan düşük sıcaklıkta gazlaştırma çalışmaları

	Sıcaklık (°C)	Katalizör	%H ₂	Gaz ürünlere dönüşüm (%)	Referans
Mikrokristalin selüloz	260	Pt/C	39,5	89,8	(Wen vd., 2010a)
Gliserol	225	Pt/C	56,5	5,2	(King vd., 2010)
Glukoz	260	Pt/C	51,2	56,2	(Wen vd., 2010b)
Etilen glikol	225	Pd/Fe ₃ O ₄	70	93,2	(J. Liu vd., 2010)
Buğday samanı hidrolizati	250	%5Pt/C	66,3	–	(Meryemoglu vd., 2010)
Pirinç kabuğu yağı	260	Pt/Al ₂ O ₃	65	–	(C. Pan vd., 2012)
Gliserol	250	Ni/Cu	65–92	60	(Tuza vd., 2013)
Gliserol	Cu/Ni/MWCNT	240	86	84	(Rahman, 2015)
Sorbitol	Pt/Al ₂ O ₃	225	60–69	80	(Duarte vd., 2016)
Fenol	Ni/ZSM–5	240	85	–	(X. Li vd., 2018)
Sükroz	Ru/C	225	62	88	(Godina vd., 2019)
Bira fabrika atık su	Pt/C	200–225	43–49	–	(Oliveira vd., 2019)
Kenaf	RuCl ₃	250	44,5	71,3	(Hasanoğlu vd., 2019)

Yapılan çalışmalarda model bileşiklerin gaz ürünlere dönüşüm yüzdesi ve gaz ürün dağılımlarındaki hidrojen miktarlarının yüksek olmasına rağmen, gerçek biyokütlelerde bu oranların nispeten düşük kaldığı görülmektedir. Organik çözücülerle birlikte yapılacak olan gazlaştırma çalışmasında kullanılacak olan katalizörler ile çözünür ara ürünlerin sıvılaşmadan önce

gazlaştırılması ve gazlaşma reaksiyonlarında hidrojen oluşumunun desteklenmesiyle birlikte ürün gazındaki hidrojen içeriğinin artırılması hedeflenmektedir.



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Bu çalışmada lignoselülozik materyal olarak 1 gram (kuru bazda) sorgum bitkisi kullanılmıştır ve deneylerden önce küçük parçalar halinde (≤ 140 mesh) öğütülmüştür. Sorgum biyokütlesi %53,1 selüloz, %14,9 lignin ve %15,4 hemiselüloz içermektedir (Nanda ve ark, 2018). Katalizör olarak kenaf miktarının %3'ü kadar potasyum karbonat (K_2CO_3 , Sigma Aldrich), nikel (II) klorür heksahidrat ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$, Sigma Aldrich), potasyum hidroksit (KOH, Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Karbondioksit tecridi için kalsiyum oksit (CaO, Merck %98) kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Sorgum biyokütlesi analiz sonuçları

	Sorgum
C (ağırlık %, kuru) ^a	39,8
N (ağırlık %, kuru)	0,8
H (ağırlık %, kuru)	5,2
S (ağırlık %, kuru)	—
O (ağırlık %, kuru)	45,8
Nem (ağırlık %)	8,1
Kül (ağırlık %, kuru)	8,4
Uçucu madde (ağırlık %, kuru)	—
Sabit karbon (ağırlık %, kuru)	—

3.1.1. Kimyasallar

- Diklorometan (CH_2Cl_2 , $\geq 99,9\%$, Merck.): Gazlaştırma deneyleri sonunda toplanan sıvıların organik madde içeriğinin belirlenmesi amacıyla yapılan GC-MS analizleri numunelerini hazırlamak için ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılmıştır.
- Toluen ($\geq 99,9\%$, Merck): Gazlaştırma deneylerinde yardımcı çözücü olarak kullanılmıştır.
- Ksilen (C_8H_{10} , $\geq 99,9\%$, Merck): Gazlaştırma deneylerinde yardımcı çözücü olarak kullanılmıştır.
- N-metil-2-pirolidon (C_5H_9NO , $\geq 99,9\%$, Merck): Gazlaştırma deneylerinde yardımcı çözücü olarak kullanılmıştır.
- Metanol (CH_3OH , $\geq 99,9\%$, Merck): Gazlaştırma deneylerinde yardımcı çözücü olarak kullanılmıştır.
- Tetrahidrofuran (C_4H_8O , $\geq 99,9\%$, Merck): Gazlaştırma deneylerinden sonra sistemde kalan katranın çözülmesi ve gazlaştırma sisteminin temizlenmesi amacıyla kullanılmıştır. Gazlaştırma deneylerinde yardımcı çözücü olarak kullanılmıştır.
- Potasyum karbonat (K_2CO_3 , $\geq 99,9\%$, Merck): Gazlaştırma deneylerinde katalizör olarak kullanılmıştır.

- Potasyum hidroksit: (KOH, $\geq 99,9\%$, Merck): Gazlaştırma deneylerinde katalizör olarak kullanılmıştır.
- Nikel (II) klörür (NiCl_2 , $\geq 99,9\%$, Alfa Aesar): Gazlaştırma deneylerinde katalizör olarak kullanılmıştır.
- Kalsiyum oksit (CaO , $\geq 97,0\%$, Merck): Gazlaştırma deneylerinde katalizör ve karbon dioksit tutucu olarak kullanılmıştır.
- Argon (Ar) gazı: Gaz kromatografi cihazında (GC) taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır.
- Helyum (He) gazı: GC’de taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır.

3.1.2. Çalışmada Kullanılan Araç ve Gereçler

- PARR Model 4590 HP/HT, Parr InstrumentCo.,Moline, IL, 70 mL Reaktör
- Çeşitli ölçülerde paslanmaz çelik borular ve bağlantı elemanları
- Varian 450–GC Gaz kromatografisi cihazı
- Restek Molsieve 5A 1m x 1/8"Ultimetel GC kolonu
- Restek Shincarbon 100/120 Mesh 2m x 1/16" x 1mm GC kolonu
- Thermo Finnigan GC–MS Cihazı
- Gaz toplama büreti (2000 mL, İLDAM)
- IKA Rotary Evaporatör
- Etüv (Binder)
- Manyetik karıştırıcı
- Çeşitli laboratuvar malzemeleri (Beher, ayırma hunisi, reaksiyon balonu, mikropipet, süzgeç kâğıdı vb.)

3.2. Metot

3.2.1. Gazlaştırma

Çalışmada kullanılan sorgum bitkisi küçük parçalar halinde parçalayıcıda (blender) öğütölmüştür. Öğütölmüş ve toz haline getirilmiş sorgum bitkisinden yaklaşık 1.0 g alınarak 70 mL hacimli Parr 4590 model mikro bench top reaktör içinde farklı sıcaklıkta ($250\text{--}300^\circ\text{C}$) gazlaştırılmıştır. Deneysel çalışmada planlanan miktarda sorgum ve su (katalizörlü deneylerde katalizör) reaktöre eklendikten sonra reaktörün üst kısmına grafit kasket yerleştirilerek manometreli, karıştırıcılı ve valfli kapak kısmı reaktörün üstüne yerleştirilmiş ardından vidalı split ring ile sabitleştirilmiştir. Reaktör ısıtıcının içerisine yerleştirildikten sonra ısı çifti (termocouple) kapak kısmındaki yuvasına daldırılmıştır. Deney sıcaklığı oda sıcaklığından başlayarak istenen sıcaklığa kadar ($250\text{--}350^\circ\text{C}$) yükseltilmiş ve karışım deney süresince 1000 rpm hızla karıştırılmıştır. Deney süresi reaktörün istenen sıcaklığa ulaşması anından itibaren 30 dakikadır. Deney tamamlandıktan sonra reaktör soğuk su içerisine daldırılarak hızlı bir şekilde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

Reaktörün suya daldırılması ile gazlaştırma tepkimelerinin sona erdiği kabul edilmiştir. Gazlaştırma deneylerinde oluşan gazların hacimleri açık ucu su dolu kaba batırılmış olarak, diğer ucu ise kapalı ancak gaz örneği almak için septumlu girişi olan su ile doldurulan cam boru içinde toplanarak saptanmıştır. Daha sonra buradan gaz tight şırınga ile alınan gazlar GC'ye enjekte edilerek gaz karışımının içeriği tayin edilmiştir. Gazlaştırma deneylerinde kullanılan reaktör Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Gazlaştırmada sistemi

3.2.2. Gaz Analizi

Gazlaştırma deneylerinde elde edilen gazların miktarları açık ucu su dolu kaba batırılmış olarak, diğer ucu kapalı ancak gaz örneği alabilmek için uygun septumlu girişi olan suyla doldurulmuş cam boru içerisinde toplanarak belirlenmiştir. Ardından gastight şırınga aracılığıyla alınan gazlar GC'ye enjekte edilmiş içerikleri bulunmuştur. Gaz analizleri Restek Molsieve 5A 1m x 1/8"Ultimetel ve Restek Shincarbon 100/120 Mesh 2m x 1/16" x 1mm dolgulu GC kolonları ile yapılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak argon (Ar) ve Helyum (He) gazlar kullanılmıştır. Gaz analizleri TCD dedektörü ile saptanmış olduğundan, özellikle hidrojen gazına ait sinyalin iyi gözlenebilmesi için bu iki farklı gaz taşıyıcı gaz olarak kullanmıştır. Analize başlamadan önce gaz standardı karışımı (H_2 , CO, CH_4 , CO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 ve C_2H_6) cihaza enjekte edilmiş ve her bir gazın alıkonma süreleri saptanmıştır. Daha sonra ise gazlaştırma deneylerinden elde edilen gaz örnekleri cihaza enjekte edilmiş ve analizleri yapılmıştır. Kullanılmış gaz standardı karışımının hacimce % içerikleri aşağıdaki gibidir: H_2 (%47,4), CO (%16,0), CH_4 (%4,9), CO_2 (%22,0), C_2H_2 (%1,8), C_2H_4 (%4,0) ve C_2H_6 (%3,9).

3.2.3. GC/MS Analizleri

Gazlaştırma sürecinin ardından oluşan çözeltilerde ligninin bozunması sonucunda açığa çıkan ürünler GC-MS ile saptanmıştır. Bu sebeple gazlaştırma deneylerinden elde edilen tüm çözelti dietil eter veya diklormetan ile ekstrakte edildikten sonra Na₂SO₄ kolonundan geçirilmiştir. Ekstrakt deriştirildikten sonra Thermo Finnigan GC-MS ile Thermo TR-5MS kapiler kolon (60 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm) kullanılarak analiz edilmiştir. Yapı tanımlamalarında NIST 2002 “mass spectral library” kullanılmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sorgumun 250 °C sıcaklıkta gazlaştırılmasında reaksiyon süresi, su hacmi, biyokütle miktarı ve katalizör miktarının etkilerinin araştırıldığı Box-Behnken yönteminin deneysel planı ve elde edilen yanıt değerleri Çizelge 4.1de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Deneysel plan ve gözlenen yanıt değerleri

			Deneysel plan								Gözlenen değerler		
			F*1	F*2	F*3	F*4					R**1	R**2	R**3
			Süre	Su hacmi	Biyokütle miktarı	Katalizör miktarı	A	B	C	D	Toplam gaz	H ₂	CO ₂
			dk	mL	g	g					mL	mL	mL
1			-1	0	-1	0	15	15	1	0,11	126,0	53,5	62,8
2			-1	0	1	0	15	15	6	0,11	558,0	187,5	340,9
3			1	0	-1	0	60	15	1	0,11	166,5	54,0	30,8
4			1	1	0	0	60	30	4	0,11	325,5	115,2	169,9
5			0	0	0	0	38	15	4	0,11	349,0	112,9	196,5
6			0	-1	1	0	38	0	6	0,11	557,0	114,0	312,8
7			0	0	-1	-1	38	15	1	0,01	126,0	57,7	59,8
8			0	0	0	0	38	15	4	0,11	357,0	115,0	204,4
9			1	-1	0	0	60	0	4	0,11	380,0	113,9	224,4
10			0	-1	0	-1	38	0	4	0,01	380,0	128,6	211,6
11			0	0	-1	1	38	15	1	0,20	107,1	38,6	57,1
12			0	-1	0	1	38	0	4	0,20	325,5	43,8	220,5
13			0	0	1	-1	38	15	6	0,01	660,0	226,0	399,0
14			-1	0	0	1	15	15	4	0,20	650,0	134,0	88,0
15			0	0	0	0	38	15	4	0,11	423,3	81,3	246,2
16			0	1	-1	0	38	30	1	0,11	76,0	3,8	66,5
17			0	-1	-1	0	38	0	1	0,11	162,9	59,0	187,2
18			1	0	1	0	60	15	6	0,11	528,1	196,5	263,1
19			0	1	0	-1	38	30	4	0,01	354,0	48,0	191,0
20			0	0	0	0	38	15	4	0,11	380,6	91,0	119,5
21			0	0	0	0	38	15	4	0,11	236,0	82,5	148,9
22			-1	0	0	-1	15	15	4	0,01	308,5	126,0	171,0
23			0	1	1	0	38	30	6	0,11	444,1	122,3	303,7
24			-1	-1	0	0	15	0	4	0,11	465,5	133,0	237,6
25			-1	1	0	0	15	30	4	0,11	199,5	43,0	157,8
26			1	0	0	1	60	15	4	0,20	309,2	56,5	146,7
27			0	0	1	1	38	15	6	0,20	532,5	98,4	216,8
28			1	0	0	-1	60	15	4	0,01	460,0	183,8	251,3
29			0	1	0	1	38	30	4	0,20	253,0	37,1	194,6

4.1. Proses Değişkenlerinin Toplam Gaz Hacmine Etkisi

Proses değişkenlerinin toplam gaz hacmine olan birincil etkileri ve değişkenlerin etkileşimlerin toplam gaz hacmine etkileri ANOVA analizi ile belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Proses değişkenlerinin toplam gaz hacmine olan birincil etkileri ve değişkenlerin etkileşimlerin toplam gaz hacmine etkileri

	F-değeri	p-değeri
Model	10,57	< 0,0001
A-süre (dk)	0,3525	0,5622
B-su hacmi (mL)	7,06	0,0188
C-biyokütle miktarı (g)	116,63	< 0,0001
D-katalizör miktarı (g)	0,2279	0,6405
AB	2,48	0,1380
AC	0,2745	0,6086
AD	13,41	0,0026
BC	0,0375	0,8492
BD	0,1197	0,7346
CD	0,6529	0,4326
A ²	1,54	0,2356
B ²	1,91	0,1884
C ²	0,6549	0,4319
D ²	1,41	0,2547
R ² değerleri		
R ²	0,9136	
Ayarlanmış R ²	0,8272	
Beklenen R ²	0,7133	

Belirleme katsayılarının (R²) değerleri, deneylerden elde verilerin uygun regresyon çizgisine ne kadar yakın olduğunu ve model ile değişken arasındaki ilişkinin gücünü istatistiksel olarak ölçmektedir. Toplam gaz hacmi için hesaplanan R² değerleri de Tablo 4’te verilmektedir. R² ve ayarlanmış R² değerleri sırasıyla 0,9136 ve 0,8272 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, önerilen denklemin toplam gaz hacminin sistem değişkenleriyle olan ilişkisini değerlendirmek için uygun olduğunu göstermektedir.

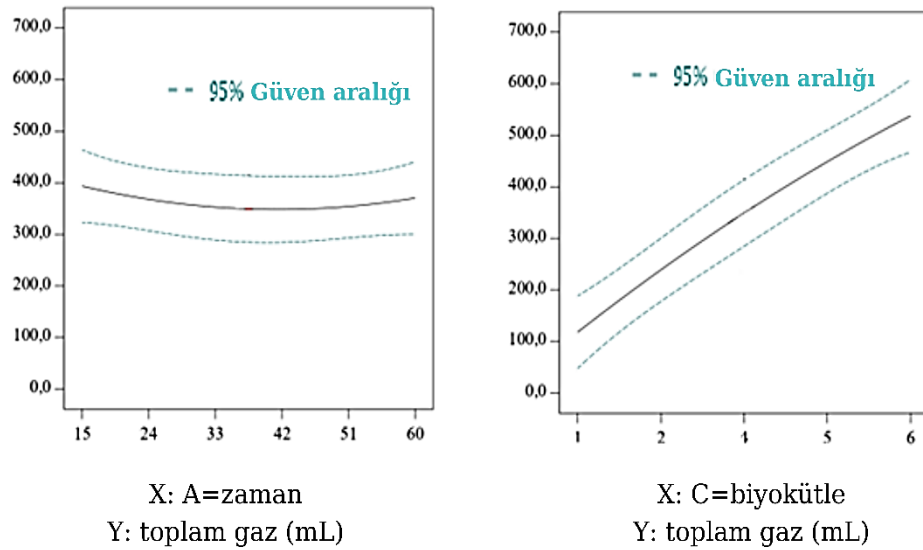
Sistem değişkenlerin (A,B,C,D) toplam gaz hacmindeki göreceli etkilerinin değerlendirilmesi için kullanılan ampirik formül aşağıdaki gibidir;

$$Y_1 = 349.2 - 11.5A - 51.8B + 209.6C - 9.26D + 52.9AB - 17.6AC - 123.1AD - 6.51BC - 11.6BD - 27.2CD + 32.7A^2 - 36.5B^2 - 21.4C^2 + 31.4D^2 \text{ (E.2)}$$

Bu formülde Y₁ toplam gaz hacmi yanıtını temsil ederken, A, B, C ve D sırasıyla reaksiyon süresi, su hacmi, biyokütle miktarı ve katalizör miktarı bağımsız değişkenlerini (faktör) temsil

etmektedir. Bu bağımsız değişkenlerin katsayıları, söz konusu değişkenlerin toplam gaz hacmine (yanıt) olan etkilerinin göreceli olarak değerlendirilmesini sağlar. Katsayı değerinin negatif olması, ilgili değişkendeki seviye artışının yanıt değerlerinde azalma meydana getireceğini göstermektedir. Katsayıların pozitif olması ise ilgili değişkenin seviyesinde meydana gelen artışın yanıt değerlerini arttıracak anlamına gelmektedir.

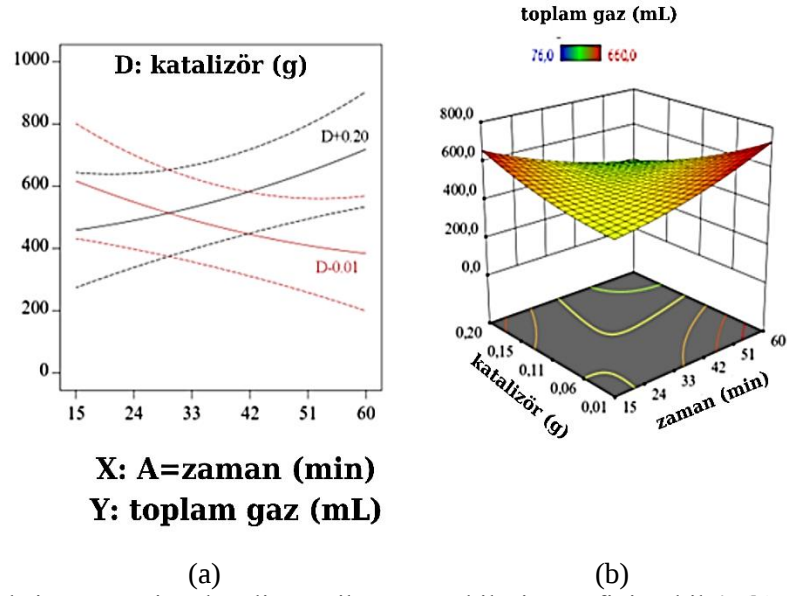
ANOVA sonuçları incelendiğinde, önerilen modelin 10,57 F-değeri ve oldukça düşük p-değeri ile ($< 0,0001$) toplam gaz hacmini değerlendirmek için anlamlı olduğu görülmektedir. Dolayısıyla model, sistem değişkenlerinin toplam gaz hacmine etkilerini değerlendirmek için kullanılabilir. 0,0500'den küçük p-değerleri model terimlerinin anlamlı olduğunu göstermektedir, bu durumda B, C ve AD toplam gaz hacmindeki etkileri anlamlı olan model terimleridir. “B” model terimi, reaktördeki su hacminin toplam gaz hacmine ana (tek başına) etkisini temsil etmektedir ve ANOVA sonuçlarına göre toplam gaz verimi üzerinde anlamlı etkisinin olduğu görülmektedir (F-değeri 7.06; p-değeri 0,0188). Eşitlik 2’de B’nin katsayısının negatif olması ise (51,8) bu etkinin yönünün negatif olduğunu göstermektedir. Bu durum reaktör içindeki suyun başlangıçtaki hacmi arttıkça elde edilecek toplam gaz hacminin azalacağını göstermektedir. Su hacminin tek başına toplam gaz hacmine olan etkisi toplam gaz hacminin tek faktör grafikleri ile de gösterilmiştir (Şekil 4.1a).



Şekil 4.1. Toplam gaz hacminin reaksiyon süresi ve biyokütle miktarına karşı çizilen tek faktör grafikleri (g)

ANOVA sonuçlarına göre anlamlı bulunan diğer model terimi “C” gazlaşan biyokütle miktarının toplam gaz hacmindeki ana etkisini temsil etmektedir ve eşitlik 2’de “C” model teriminin pozitif katsayısı bu etkinin pozitif yönlü olduğunu göstermektedir. Ayrıca Şekil 1.1b’de biyokütle miktarındaki artışın toplam gaz oluşumunu artırmış olduğu görülmektedir. Artan biyokütle miktarı ile gazlaşan madde miktarı artmasından ötürü bu beklenen bir sonuçtur.

Etkileşim etkisi iki veya daha fazla bağımsız değişkenin birbirleri ile olan etkileşimlerin yanıt değerlerindeki etkisinin parçaların toplamından önemli ölçüde daha büyük (veya önemli ölçüde daha az) olduğu eşzamanlı bir etki olarak tanımlanır. ANOVA sonuçlarında toplam gaza olan etkisi anlamlı bulunan “AD” model terimi, reaksiyon süresi ve katalizör miktarı arasındaki etkileşimin toplam gaz hacminde önemli bir etkisinin olduğunu göstermektedir. Eşitlik 2’de AD model teriminin katsayısının diğer faktör katsayılarından göreceli olarak daha büyük olması da, bu etkileşimin toplam gaza olan etkisinin diğer bağımsız değişkenlerin etkilerinden daha büyük olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu etkinin yönü negatiftir. Etkileşim etkilerine ait ileri bilgi sahibi olmak için Şekil 4.2(a)’da 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri ve Şekil 4.2(b)’de ise etkileşim grafikleri gösterilmektedir.



Şekil 4.2. (a) Reaksiyon süresi ve katalizör miktarının etkileşim grafiği Şekil 4. (b) toplam gaz hacminin katalizör miktarı ve reaksiyon süresine karşı çizilen 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği

Etkileşim grafikleri düşük katalizör miktarı seviyelerinde (D=0,01) , artan reaksiyon süresi ile birlikte toplam gaz hacminde azalma meydana geldiğini göstermektedir. Katalizör miktarının yüksek seviyelerinde ise daha kısa reaksiyon sürelerinde daha fazla toplam gaz elde edilmiştir. Bu sonuç, katalizör miktarının artırılmasıyla reaksiyon süresinin kısaltılabileceğini veya daha düşük miktarlarda katalizör kullanılarak yüksek miktarda gaz istenmesi durumunda reaksiyon sürelerinin daha uzun tutulması gerektiğini göstermektedir.

Gazlaştırma deneylerinden elde edilen ürün gazının bileşimi H_2 , CO_2 , CO ve CH_4 ’ten oluşmaktadır ancak ana ürünler hidrojen ve karbondioksittir. Hemen hemen tüm gazlaştırma deneylerinde ürün gazındaki oranı en yüksek olan gaz CO_2 olmuştur (%37-71). H_2 içeriği %15 ile %55 arasında değişirken, CO ve CH_4 içerikleri %1 ile %10 arasında değişmektedir. Proses değişkenleri ile gaz karışımlarının CO ve CH_4 içerikleri arasında anlamlı bir ilişki bulunamadığı için, bu çalışmada sadece proses değişkenlerinin hidrojen ve karbondioksit üretimi üzerindeki etkileri değerlendirilecektir.

4.2. Proses değişkenlerinin hidrojen ve karbondioksit hacmine etkileri

Proses değişkenlerinin üretilen hidrojen gazı ve karbondioksit gazı hacimlerine olan etkilerini gösteren ANOVA sonuçları Çizelge 4.3’de verilmektedir.

Çizelge 4.3. Proses değişkenlerinin üretilen hidrojen gazı ve karbondioksit gazı hacimlerine olan etkiler

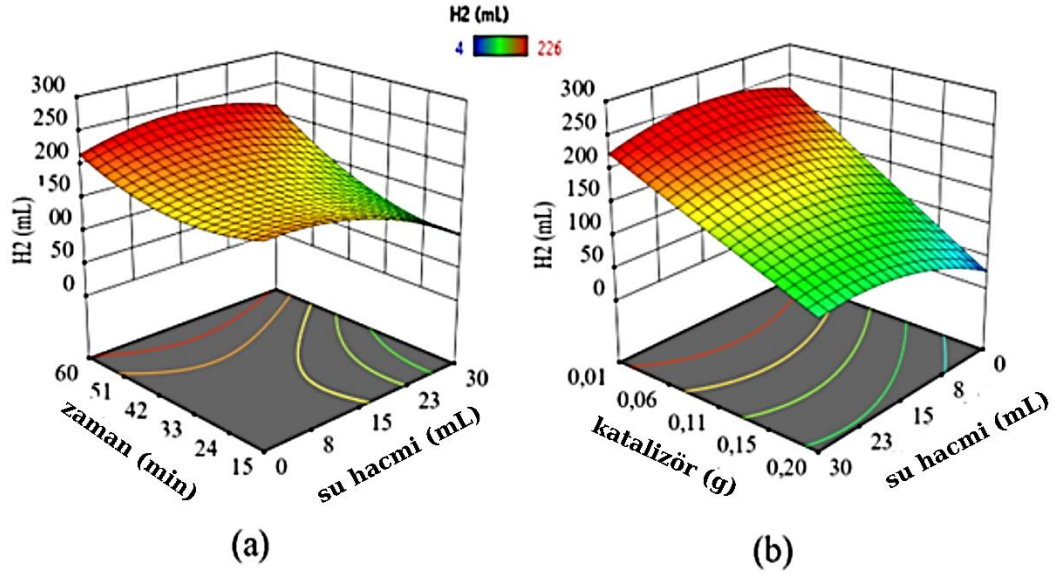
	H ₂		CO ₂	
	F-değeri	p-değeri	F-değeri	p-değeri
Model	19,06	< 0,0001	7,76	0,0002
A-süre (dk)	0,5294	0,4789	0,0341	0,8562
B-su hacmi (mL)	14,26	0,0020	1,93	0,1861
C-biyokütle miktarı (g)	132,03	< 0,0001	94,36	< 0,0001
D-katalizör miktarı (g)	37,55	< 0,0001	5,64	0,0324
AB	7,19	0,0179	0,0836	0,7767
AC	0,0617	0,8075	0,2734	0,6092
AD	15,76	0,0014	0,0609	0,8087
BC	3,48	0,0833	0,0176	0,8963
BD	4,70	0,0479	0,0036	0,9527
CD	10,13	0,0067	4,21	0,0593
A ²	16,78	0,0011	0,3073	0,5881
B ²	16,28	0,0012	1,31	0,2724
C ²	0,3967	0,5389	0,0217	0,8850
D ²	0,0002	0,9882	0,0093	0,9244
R ² değerleri				
R ²	0,9502		0,8858	
Ayarlanmış R ²	0,9003		0,7717	
Beklenen R ²	0,7681		0,5882	

Hidrojen gazı hacmi için R² ve ayarlanmış R² değerleri sırasıyla 0,9502 ve 0,9003 olarak hesaplanmıştır. Beklenen R²’nin 0,7681 değeri ise ayarlanmış R² ile uyushmaktadır. Bu sonuçlar önerilen modelin değişkenlerin hidrojen gazı hacmine etkilerini değerlendirmek için uygun olduğunu göstermektedir.

Deneyisel parametrelerin hidrojen gazına etkilerini değerlendirmek için oluşturulan ampirik eşitlik aşağıdaki gibidir;

Burada Y₂ hidrojen gazı hacmini temsil etmektedir.

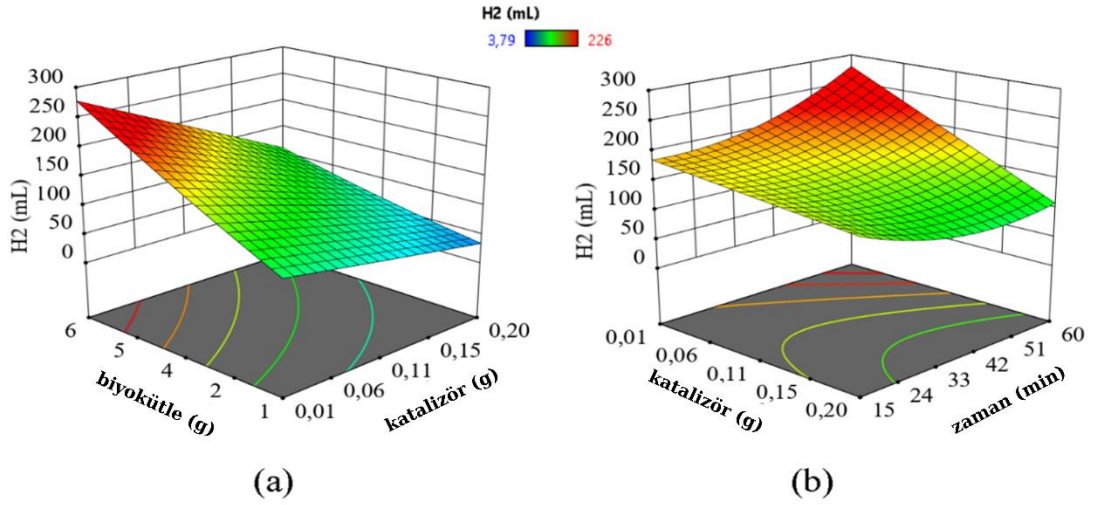
ANOVA sonuçları B, C, D, AB, AD, BD, CD, A² ve B² model terimlerinin hidrojen gazı hacminde anlamlı etkilerinin olduğunu göstermektedir. Su hacmi (B) hidrojen gazı üretiminde de etkili bir parametredir. Eşitlik 3 incelendiğinde su miktarının hidrojen gazı hacmine olan etkisinin yönünün negatif olduğu görülmektedir. Su hacminin ana etkisinin yanı sıra reaksiyon süresi ve katalizör miktarı ile olan etkileşimlerinin de (sırasıyla AB ve BD) hidrojen gazı hacminde etkili olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle su hacminin hidrojen üretimi üzerindeki etkisi, bu etkileşimler dikkate alınarak değerlendirilmelidir. Şekil 4.3(a) ve 4.3(b) hidrojen hacminin su hacmi/reaksiyon süresi ve su hacmi/katalizör miktarı ile olan etkileşimlerini göstermektedir.



Şekil 4.3. Hidrojen gazı hacminin 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri (a) reaksiyon süresi (dk)/su hacmi (mL); (b) katalizör miktarı (g)/su hacmi (mL)

Şekil 4.3(a) incelendiğinde, artan reaksiyon süreleri ile birlikte hidrojen gazında meydana gelen artışın, su hacminin yüksek seviyelerinde daha fazla olduğu gözlemlenmektedir. Öte yandan, su hacminin düşük seviyelerinde reaksiyon süresi daha az etkili hale gelmiştir ve herhangi bir reaksiyon zamanında üretilen hidrojen hacimleri arasında önemli bir fark gözlemlenmemektedir. Bu sonuç, benzer gazlaştırma sistemlerinde reaksiyon süresinin düşük tutulduğu koşullarda daha yüksek hidrojen verimleri elde etmek için su hacminin azaltılması gerektiğini göstermektedir. Şekil 4.3(b) ise su hacminin katalizör miktarı ile etkileşimi hakkında fikir vermektedir. Katalizör miktarının düşük seviyelerinde daha fazla hidrojen üretilmektedir. Düşük seviyelerdeki su miktarı üretilen hidrojen gazının hacmi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmamakla birlikte, hidrojen gazı hacmi belirli bir miktar su hacmine kadar hafifçe artma eğilimindedir, ancak bu seviyeden sonra azalmaktadır. Katalizör miktarı, ana etkisi bakımından da anlamlı bir parametredir ve bu ana etkinin yönü Eşitlik 3'de faktör katsayısının negatif işaretinden anlaşılabacağı üzere negatiftir. Ancak, su hacminin hidrojen üretimi üzerindeki etkisi katalizör miktarının yüksek seviyelerinde oldukça belirgin hale gelir ve yüksek miktarda katalizörde hidrojen gazı hacmini arttırmak için, suyun miktarı da arttırılmalıdır.

Katalizör miktarı / reaksiyon süresi ve katalizör miktarı / biyokütle ağırlığı arasındaki etkileşim etkileri de hidrojen üretimi üzerinde etkili bulunmuştur. Bu etkiler, Şekil 4.5 (a) ve (b) 'de gösterilen, hidrojen hacminin katalizör miktarı / reaksiyon süresi ve katalizör miktarı / biyokütle miktarına karşı çizilen 3 boyutlu yüzey grafikleri ile değerlendirilebilir.



Şekil 4.4. Hidrojen gazı hacminin 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri (a) biyokütle miktarı (g)/katalizör miktarı (g) ; (b) katalizör miktarı (g)/ reaksiyon süresi (dk)

Şekil 4.4. (a) katalizör miktarının yüksek seviyelerinde (D=0,20g) daha kısa reaksiyon sürelerinde daha fazla hidrojen gazı elde edilebileceğini göstermektedir. Ancak bu şekilde elde edilen hidrojen gazı hacmi düşük katalizör miktarlarında elde edilen kadar yüksek değildir. Düşük katalizör miktar seviyelerinde (D=0,01g) reaksiyon süresi işlem üzerinde oldukça etkilidir ve üretilen hidrojen hacimlerini arttırmak için reaksiyon sürelerini uzun tutmak gerekir. Şekil 4.4. (b), reaktördeki biyokütle miktarının artmasıyla birlikte katalizör miktarının proses üzerindeki etkisinin arttığını göstermektedir.

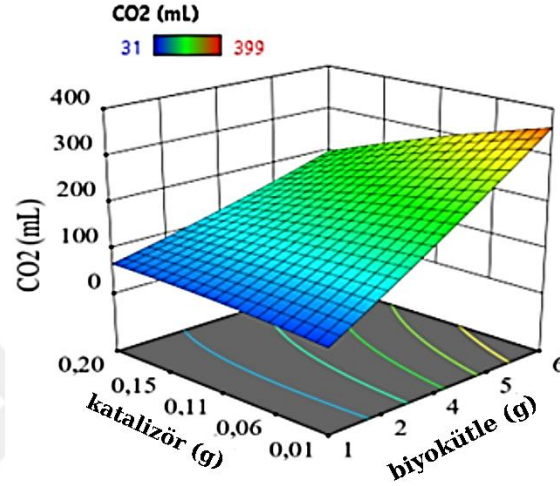
Proses değişkenlerinin, karbondioksit üretimindeki anlamlı etkilerini ve R^2 değerlerini gösteren ANOVA sonuçları Çizelge 7’de yer almaktadır. R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri sırasıyla 0,8858 ve 0,7717 olarak hesaplanmıştır. 0,5882 Tahmini R^2 düzeltilmiş R^2 ile makul bir uyum içindedir. Bu sonuçlar, önerilen denklemin, hidrojen hacminin proses değişkenleri ile olan ilişkisini değerlendirmek için uygun olduğunu göstermektedir. Proses parametrelerinin kodlanmış değerler açısından karbondioksit hacmi üzerindeki göreceli etkisini tanımlayan deneysel model aşağıda gösterilmiştir;

$$Y_3 = 183.1 + 2.3A - 17.6B + 122.7C - 30.0D + 6.3AB - 11.5AC - 5.4AD + 2.9BC - 1.3BD - 44.9CD - 9.5A^2 + 19.6B^2 - 2.5C^2 - 1.7D^2 \text{ (E. 4)}$$

Burada Y_3 karbondioksit hacmini temsil etmektedir.

ANOVA sonuçlarına göre, biyokütle miktarı (C) ve katalizör miktarı (D) üretilen CO_2 hacminde etkisi anlamlı olan parametrelerdir. Eşitlik 4’te “C” model teriminin katsayı değerinin diğerlerine göre daha büyük olması biyokütle miktarının karbondioksit hacminde diğer parametrelerden daha etkili olduğunu göstermektedir. Bu etkinin yönü pozitifdir ve artan biyokütle

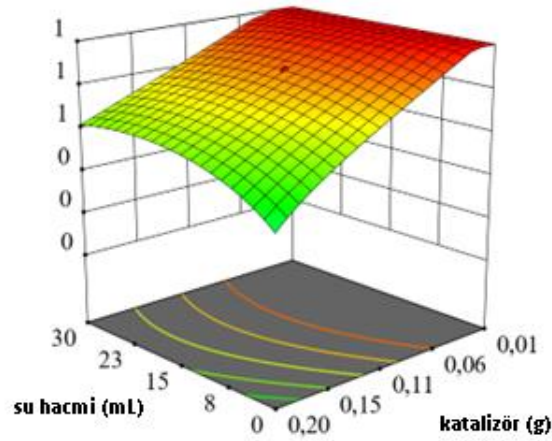
konsantrasyon seviyelerinin üretilen karbondioksit hacimlerini arttıracak anlamına gelir. Biyokütle konsantrasyonu, AC, BC ve CD model terimlerinin anlamsız bulunduğundan diğer faktörlerle etkileşim içerisinde değildir. Karbondioksit üretimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olan diğer değişken, katalizör miktarıdır. Denklemdaki “D” faktör katsayısı negatiftir, bu da yüksek katalizör miktarının karbondioksit üretiminde düşüşe neden olacağını belirtir. Üretilen karbondioksit hacmi Şekil 4.5'de katalizör ve biyokütle miktarının bir fonksiyonu olarak gösterilmektedir.



Şekil 4. 5. Katalizör miktarı (g) ve biyokütle miktarı(g) değişkenlerinin CO₂ hacmine etkisi gösteren 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği

4.3. Proses Değişkenlerinin Maksimum Hidrojen Gazı Verimi İçin Optimizasyonu

Çalışmanın bu bölümünde sorgumdan ılımlı koşullar altında hidrotermal gazlaştırma yoluyla yüksek hidrojen üretimi için optimum koşulları belirlenmiştir. Bu, maksimum toplam gaz ve hidrojen hacmini hedefleyen istenilebilirlik (desirability) fonksiyonu ve sayısal optimizasyon metodu değişkenleri optimize etmek için kullanılmıştır. Şekil 4.6, hidrojen hacminin maksimizasyonu sonucu edilen değerleri toplam gaza bağlı olarak 1,0 istenilirlik değeriyle gösterir.



Şekil 4.6. Maksimum hidrojen hacminin istenilebilirlik fonksiyonunun sabit biyokütle miktarında (6,0 g), su hacmine (mL) ve katalizör miktarı (g) ile değişimini gösteren 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği.

Maksimum hidrojen üretimi için optimum deney koşulları, 59,3 dakika reaksiyon süresi, 0,02 g katalizör miktarı ve 10,5 mL su hacmi olarak belirlenmiştir. Optimum koşulların beklenen sonuçlarına ait değerler validasyon deneyleri ile doğrulanmıştır ve sonuçlar Çizelge 4.4.'de verilmektedir.

Çizelge 4.4. Maksimum hidrojen üretimi için optimum deney koşulları

	Süre (dk)	Su hacmi (mL)	Biyokütle (g)	Katalizör (g)	Toplam gaz (mL)	H ₂ (mL)	CO ₂ (mL)	CO (mL)	CH ₄ (mL)	İstenilebilirlik
Beklenen	59,3	10,5	6,0	0,02	699	265	348	51	35	1
Deneyssel	59	10,5	6,0	0,02	685	253	335	51	46	

Deneyssel sonuçlar beklenen değerlerle %97 oranında yakınlık göstermektedir. 6 g sorgumun optimum koşullarda hidrotermal gazlaştırılmasından 253 mL si hidrojen gazı olmak üzere 985 mL toplam gaz elde edilmiştir (1,7 mmol H₂/g biyokütle). Hidrojen seçiciliği eşitlik (5)'ten %36,9 olarak hesaplanmıştır. Toplam madde dönüşümü ise eşitlik (6)'dan %76 olarak hesaplanmıştır.

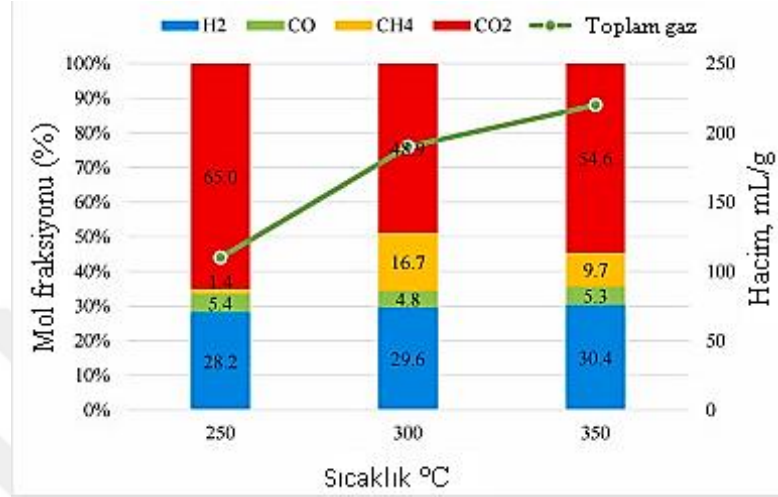
$$\text{Hidrojen seçiciliği} = (\text{mol H}_2) / (\text{mol H}_2 + \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4) \times 100 \quad (\text{E.5})$$

$$\% \text{ dönüşüm} = [\text{Reaktördeki toplam madde miktarı (g, kkb)} - \text{çar (g)}] \times 100 \quad (\text{E.6})$$

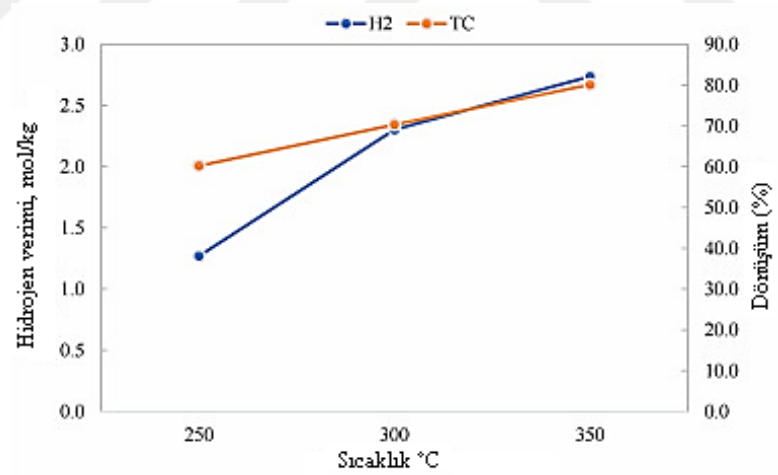
Yapılan GCMS analizleri sonucunda gazlaştırma sonrası reaktörde kalan sıvının temel olarak furfural (15,4 dk), 2,4-dimetil furan (28,6) ve fenolden (25,9) oluştuğunu gözlemlenmiştir.

4.4. Sorgumun Farklı Sıcaklıklarda Gazlaştırılması

Çalışmanın ilk bölümünde, en yüksek gazlaştırma ve hidrojen verimine ulaşmak için optimum sıcaklık ve basınç koşullarını belirlemek amacıyla sorgum kritik altı sıcaklık aralığında (250–350 °C) farklı sıcaklıklarda yardımcı çözücüler olmadan gazlaştırılmıştır. Sonuçlar gaz ve sıvı ürünler açısından değerlendirilmiş ve Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Sorgumun farklı sıcaklıklarda gazlaştırılmasından elde edilen toplam gaz hacimleri ve ürün gazı bileşimleri



Şekil 4.8. Sorgumun farklı sıcaklıklarda gazlaştırılmasından elde edilen hidrojen gazı verimleri ve toplam ürün dönüştürmeleri

Şekil 4.8 farklı sıcaklıklarda elde edilen ürün gazların toplam hacimlerini ve ürün gaz karışımlarındaki bileşenlerin dağılımlarını göstermektedir. Şekilden de görülebileceği gibi, sıcaklık 250 °C'den 300 °C'ye yükseldikçe, gaz ürünlerinin hacmi 110(±5) mL'den 190(±8) mL'ye çıkmıştır. H₂ ve CO mol fraksiyonları arasındaki farklar önemli değilken, gaz karışımının CH₄ fraksiyonu %1,4(±0,2)'den %16,7(±0,4)'e yükselmiş, CO₂ fraksiyonu ise %65,0(±0,4)'den %48,9(±0,3)'e düşmüştür. Sıcaklığın 350 °C'ye çıkarılmasıyla toplam gaz hacmi en yüksek değer olan 220 (±5) mL'ye yükselmiştir. Gaz karışımının hidrojen ve karbon monoksit bileşimleri arasında kayda değer

farklar yoktu. Hidrojen ve karbon monoksit fraksiyonları sırasıyla %30,4 ($\pm 0,3$) ve %5,3 ($\pm 0,2$) idi. Öte yandan, metan ve karbondioksit bileşimleri metan için %16,7'den ($\pm 0,3$) %9,7'ye ($\pm 0,3$) ve karbondioksit için %48,9'dan ($\pm 0,3$) %54,6'ya ($\pm 0,7$) değişmiştir. Bu değişiklikler metanın karbondioksite dönüşümüne bağlanmıştır. Çalışmanın amacı sıcaklığı kritik altı su koşulu aralığında tutmak olduğundan, sıcaklık daha fazla artırılmamış ve deneysel çalışmaların geri kalanı boyunca 350 °C'de tutulmuştur.

Çalışmanın temel amacı, kritik altı su koşullarında hidrojen üretim verimliliğini izlemektir. Bu nedenle, hidrojen verimleri kilogram biyokütle başına üretilen hidrojen molü olarak hesaplanmış ve değerler farklı sıcaklıklarda karşılaştırılmıştır. Hidrojen üretim verimi ile besleme stoku dönüşüm verimi arasında bir korelasyon kurmak için besleme stokunun farklı sıcaklıklardaki yüzde dönüşüm değerleri de belirlenmiş ve karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.1'de verilmiştir.

Şekil 4.8'e göre, sıcaklık 250 °C'den 350 °C'ye yükseldikçe, hidrojen verimi 1,3 ($\pm 0,7$) mol H₂/kg beslemeden 2,7 ($\pm 0,8$) mol H₂/kg beslemeye yükselmiş ve eş zamanlı olarak toplam hammadde dönüşümü %74,4'ten ($\pm 1,1$) %90,8'e ($\pm 0,8$) çıkmıştır. Hidrojen verimi sıcaklık artışıyla doğrusal olarak artmasına rağmen, hammadde dönüşüm oranı 300 ila 350 °C arasında 250 ila 300 °C arasında olduğu kadar yüksek değildi. Bu durum Şekil 2'deki toplam gaz hacmi sonuçlarıyla da ilişkilendirilebilir.

İyonik ve radikal reaksiyonlar kritik seviyeye yakın koşullarda rekabetçidir. Ayrıca, kritik altı su koşulları K₂CO₃ gibi tuzların çözünmesi için de elverişli bir ortamdır. Suyun iyonik ürün konsantrasyonu da daha yüksektir ve bu da daha yüksek hidronyum ve hidroksit iyonu konsantrasyonlarına yol açar. Yoğunluk da ortam suyundan nispeten daha yüksektir.

Bu özelliklerin kombinasyonu sayesinde, subkritik suda, biyokütle hidrolizi gibi asit veya baz katalizli reaksiyonların çoğu ve karbonhidratların ve alkollerin dehidrasyonu ve aldol bölünmesi gibi iyonik reaksiyonlar hızlanacak ve gazlaştırma verimliliğini artıracaktır (Davda vd., 2003; Fang vd., 2004).

Değişen sıcaklıklarla birlikte sıvı ürünlerin dağılımı da belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Farklı sıcaklıklarda yapılan gazlaştırma deneylerinden sonra elde edilen sıvıların GCMS analizi sonuçları

RT (dk)	Sıcaklık (°C)	Molekül Formülü	250	300	350
	Bileşen		Alan %		
12,8	Siklopentanon	C ₅ H ₈ O	6,9	3,7	5,25
15,3	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	25,9	29,3	13,74
17,8	p-ksilen	C ₈ H ₁₀	4,6	4,5	2,39
20,2	2,4-dimetilfuran	C ₆ H ₈ O	17,1	11,3	6,31
20,8	3-metilfuran	C ₅ H ₆ O	–	–	7,07
27,1	Fenol	C ₆ H ₅ OH	11,1	10,7	17,3
30,0	2,3-dimetil-2-siklopenten-1-on	C ₇ H ₁₀ O	4,8	3,1	4,6
31,8	2-siklopenten-1-on	C ₅ H ₆ O	–	–	0,9
32,5	m-krezol	C ₇ H ₈ O	–	–	6,8
34,0	o-krezol	C ₇ H ₈ O	11,1	17,6	15,1
40,9	p-krezol	C ₇ H ₈ O	12,4	11,9	14,1

Proses sonrasında oluşan sıvı ürünler ağırlıklı olarak fenol ve furfural türevlerinden oluşmuştur. Şekilden de görülebileceği gibi, ürünlerin çeşitliliği artan sıcaklıkla birlikte açıkça artmıştır. Gazlaştırma deneylerinden sonra oluşan sıvı ürünler ağırlıklı olarak furfural (15,33 dakikada furfural), furan (20,24 dakikada ve 24,6 dakikada 2,4-dimetil furan; 20,81 dakikada 3-metil furan) ve fenol türevlerinden (27,18 dakikada fenol; 32,5 dakikada m-kresol; 34,00 dakikada o-metoksi fenol; 34,27 dakikada o-kresol; 40,9 dakikada p-kresol) oluşmuştur. 350°C'de gözlenen diğer ürünler siklopentanon (12.85 dk'da), 2-siklopentan-1-on (31.88 dk'da) ve p-ksilen (17.81 dk'da) olmuştur. Sıvı ürünlerin nitelikleri temelde benzer olsa da, ürünlerin mevcut bileşimi (veya nispi miktarı) farklı sıcaklıklarda farklıydı. En yüksek sıcaklık olan 350 °C'de ürünlerin bağıl miktarlarında ve ürün çeşitliliğinde bir artış gözlenmiştir. Bu da 350 °C'nin biyokütlenin termal ayrışma süreci için en uygun sıcaklık olduğunu göstermiştir. Çalışmanın sonraki aşamalarında, yardımcı çözücüler ve katalizörler kullanılarak ileri reaksiyonlarla bu sıcaklıktaki termal ayrışma ürünlerinin gaz ürünlere dönüşümünün artırılması hedeflenmiştir.

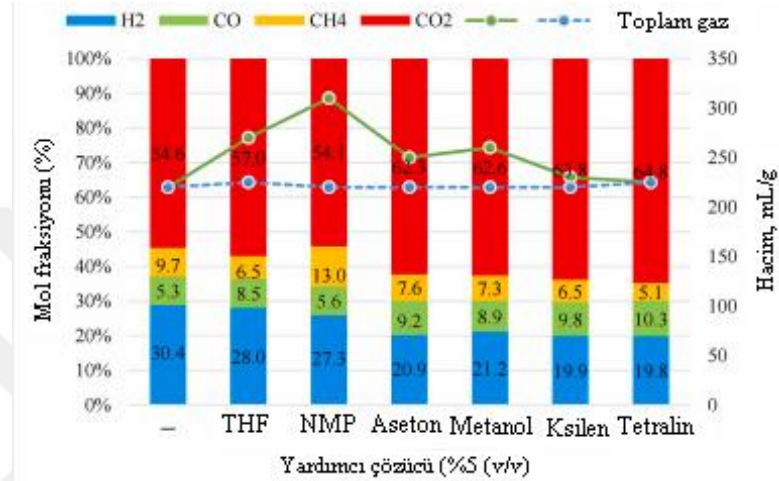
4.5. Sorgumun Birlikte Gazlaştırılmasında Yardımcı Çözücü Etkilerinin Araştırılması

Yardımcı çözücüler gazlaştırma sırasında gaz ve hidrojen verimliliğini artırmak için çeşitli etkilere sahip olabilir: Biyokütle makromoleküllerinin çözünürlüğü artabilir ve ek reaksiyonları başlatan veya katran oluşturan moleküler büyüme reaksiyonlarını sonlandıran radikallere ve/veya ara ürünlere termal olarak ayrışabilirler. Bu potansiyelleri göz önünde bulundurarak, farklı hidrojen verici-alıcı ve polarite özelliklerine sahip 6 farklı organik çözücünün etkilerini araştırdık. Gaz verimleri ve gaz ürün dağılımları arasındaki farklar, yardımcı çözücülerin gazlaştırma sırasında sinerjik etkileşimler yaratıp yaratmadığını bulmak için karşılaştırılmıştır. Teorik ve deneysel değerler arasındaki fark (yani, Şeki 4.9'da, toplam gaz olarak kesikli çizgilerle gösterilen teorik gaz hacmidir) gazlaştırma ve hidrojen verimleri üzerindeki sinerjik etkilere bağlanmıştır. Gazlaştırma verimi için teorik değerler, çözücülerin ve biyokütlenin ayrı ayrı gazlaştırılmasının toplam gaz hacimlerinin

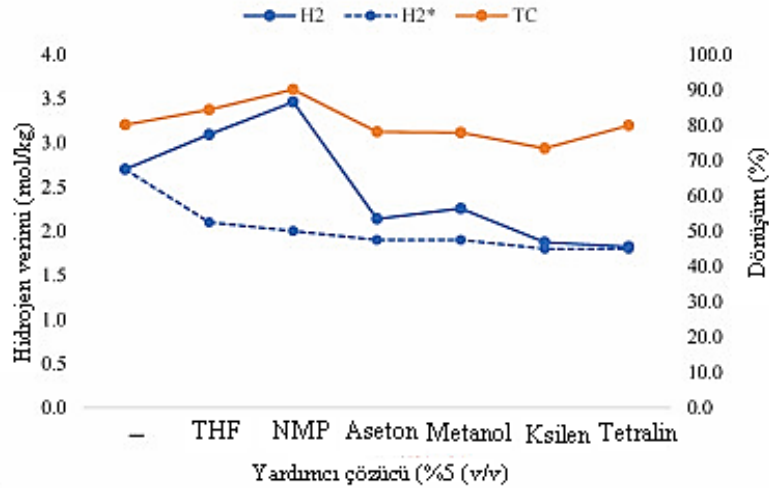
toplamıdır. Teorik gaz hacimleri, sorgum ve çözücülerin ayrı ayrı gazlaştırılmasından elde edilen toplam gaz hacimlerinin toplamı olarak hesaplanmıştır (bkz. Şekil 4.9).

$$\text{Teorik gaz hacmi} = a + b$$

Burada "a" solventin ayrı gazlaştırılmasından elde edilen gazın hacmi ve "b" sorgumun ayrı gazlaştırılmasından elde edilen gazın hacmidir.



Şekil 4.9. Farklı yardımcı çözücüler eşliğinde yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen toplam gaz hacimleri ve gaz ürün bileşimleri



Şekil 4.10. Farklı yardımcı çözücüler eşliğinde yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen hidrojen verimi ve toplam dönüşüm değerleri.

En yüksek gaz miktarı yardımcı çözücü NMP (310 ± 7 mL) ve ardından THF (270 ± 3 mL) ile üretilmiştir. NMP yardımcı çözücüsü ile elde edilen teorik ve deneysel toplam gaz hacimleri arasında 90 mL fark varken, THF ile bu fark yaklaşık 45 mL olmuştur. NMP'nin toplam gaz oluşumu üzerindeki etkisi THF'den biraz daha yüksekti, bu da NMP'nin daha yüksek ekstraksiyon potansiyelinden kaynaklanıyor olabilir (Luterbacher, Martin Alonso, vd., 2014). Çözücülerin

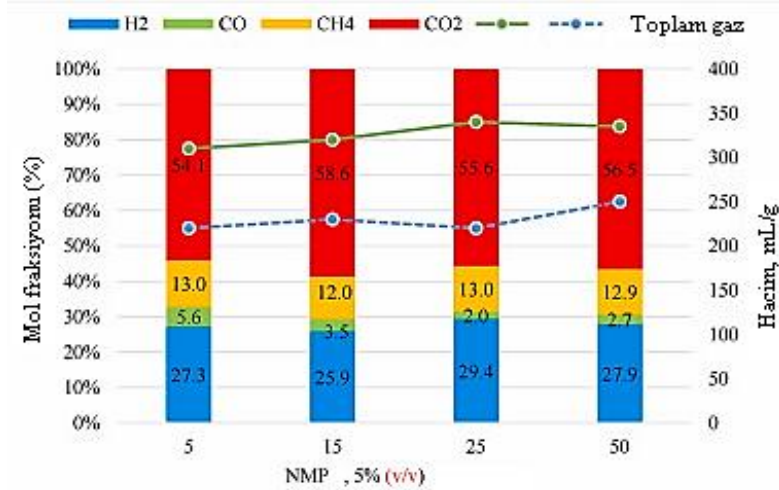
elektron alıcı-donör özellikleri biyokütle makromoleküllerinin çözünürlüğünü doğrudan etkilemektedir. THF ve NMP'deki oksijen ve nitrojen, iyi elektron vericileri olarak bilinmektedir (Nguyen vd., 2015a). Bu özelliklerinden dolayı, her iki çözücü de biyokütle makromoleküllerinin çözünmesinde oldukça etkilidir ve biyokütle matrisi ile başarılı bir şekilde etkileşime girebilirler. Bununla birlikte, literatürdeki çok sayıda çalışma NMP'nin ekstraksiyon potansiyelinin THF'den daha yüksek olduğunu göstermektedir (Nguyen vd., 2015a). THF'de heteroatom olarak oksijen bulunması nedeniyle, THF daha zayıf asit-baz etkileşimleri için daha düşük bir elektron donör kapasitesine sahiptir. Böylece NMP'nin ekstraksiyon potansiyeli THF'den daha yüksektir. Sonuç olarak, NMP'nin gazlaştırma verimine THF'den daha yüksek katkısı, yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı bu çözücünün biyokütle ile daha yüksek etkileşimine bağlanmıştır.

NMP ve THF dışında, aseton ve metanol yardımcı çözücülerinin de toplam gaz oluşumu üzerinde sinerjik etkileri olmuştur. Toplam gaz hacimlerinin teorik ve deneysel değerleri arasındaki fark aseton için 30 (± 2) mL ve metanol için 40 (± 2) mL'dir. Sinerjik etkileşimler tüm yardımcı çözücüler için aynı olmasa da türüne bakılmaksızın tüm yardımcı çözücülerin biyokütle gibi gazlaştığı araştırılmıştır. Bu sonuç, çözücü içeren atık suların hidrotermal gazlaştırmada gazlaştırma ortamı olarak kullanılması halinde kendiliğinden gazlaşacağını ve toplam gaz verimini artıracığını göstermektedir. Böylece, bir yandan atıksular bertaraf edilebilirken, diğer yandan önemli bir sinerjik etki yaratmasalar bile ürün gaz verimini artırmak için hammadde olarak kullanılabilirler. Bu çalışmanın temel amacı, çözücülerin hidrojen üretimi üzerindeki etkilerini ortaya koymaktır. Bu nedenle sonuçlar hidrojen verimleri açısından da yorumlanmıştır (Şekil 4.1). Teorik ve deneysel hidrojen verimleri arasındaki fark, hidrojen verimlerini artırmaya yönelik sinerjik etkileşimlere bağlanmıştır.

Ürün gazı karışımlarındaki hidrojen yüzdeleri THF ($28,0 \pm 0,4$) ve NMP ($27,3 \pm 0,2$) ile en yüksek iken, diğer yardımcı çözücüler için bu değerler %19,8 ila 21,2 aralığındadır.

Hidrojen verimindeki sinerjik artışlar NMP için 1,5 ($\pm 0,2$) mol H_2 /g besleme ve THF için 1,0 ($\pm 0,1$) mol H_2 /g besleme olmuştur. Hidrojen verimleri NMP için 3,5 ($\pm 0,1$) mol H_2 /kg besleme ve THF için 3,1 ($\pm 0,1$) mol H_2 /kg besleme olmuştur. Hammadde dönüşümü üzerinde en etkili yardımcı çözücüler de NMP ve THF olmuştur. Toplam hammadde dönüşümleri NMP ile %90,1 ($\pm 0,8$) ve THF ile %84,4 ($\pm 0,5$) olmuştur. Yardımcı çözücüler olmadan, toplam hammadde dönüşümü %80,1 ($\pm 0,5$) olmuştur.

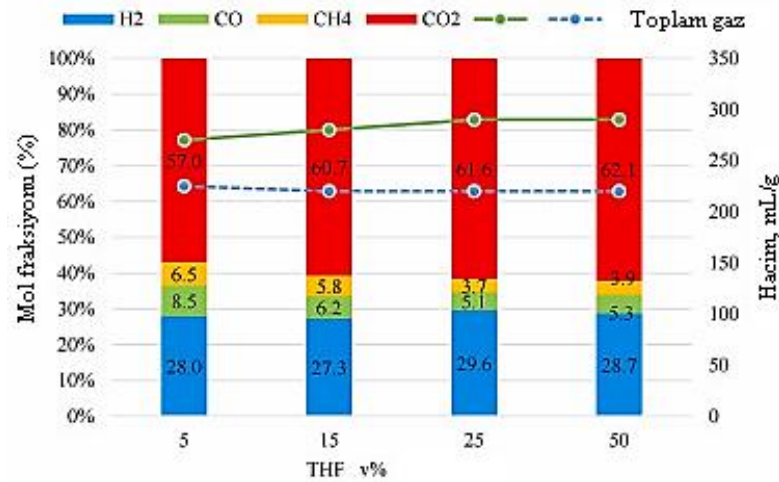
Çözücülerin gazlaştırma ve hidrojen verimi üzerindeki değişen konsantrasyonları da en etkili yardımcı çözücü konsantrasyonunu belirlemek için test edilmiştir. Bu amaçla, su hacmi 20,0 mL'de sabit tutularak çözeltilerin konsantrasyonları hacimce %5 ila %50 arasında değiştirilmiştir. Aşağıdaki Şekil 4.11'de farklı NMP konsantrasyonlarında elde edilen gaz verimleri gösterilmektedir.



Şekil 4.11. Farklı NMP konsantrasyonlarında yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen toplam gaz hacimleri ve ürün gazı bileşimleri.

NMP konsantrasyonu %5'ten %25'e çıkarıldığında üretilen toplam gaz hacmi 310 (± 5) mL'den 340 (± 3) mL'ye yükselmiştir. Toplam gaz hacmindeki sinerjik artış %25'te (120 mL) en yüksekti. Gaz karışımlarının hidrojen fraksiyonları %27,3 ile %29,4 arasındaydı. En yüksek hidrojen fraksiyonu da %25'te elde edilmiştir. Burada, ürün gazının CO fraksiyonu da %2,0 ($\pm 0,1$) değeriyle en düşüktü ve bu da hidrojene doğru su-gaz kaydırma reaksiyonundaki iyileşmeyi gösteriyordu. Farklı konsantrasyonlarda NMP ile gazlaştırma sırasında gaz karışımlarının metan bileşimlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

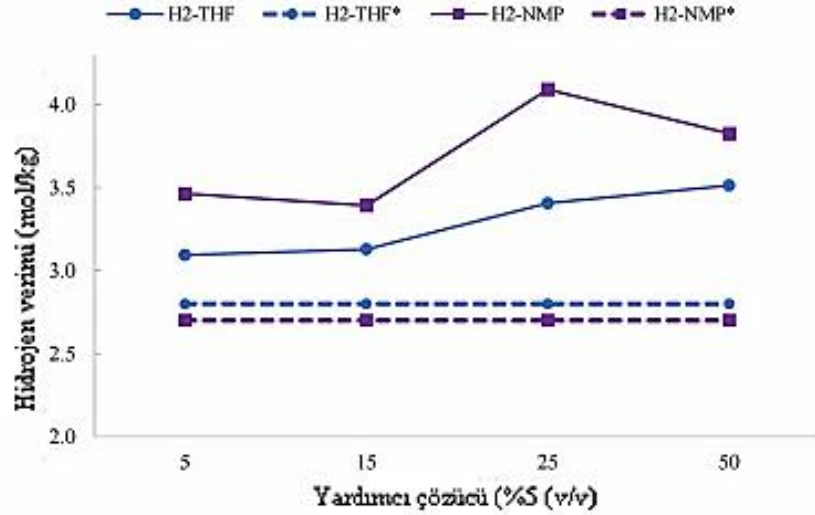
Değişen THF konsantrasyonlarının toplam gaz hacimleri ve ürün gazlarının dağılımı üzerindeki etkileri Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12. Farklı THF konsantrasyonlarında yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen toplam gaz hacimleri ve ürün gazı bileşimleri.

En yüksek toplam gaz hacmi %25 THF konsantrasyonunda (290 ± 2 mL) elde edilmiştir. Toplam gaz oluşumundaki sinerjik artışlar, NMP'de olduğu gibi daha yüksek THF konsantrasyonlarında daha yüksek olmuştur. Toplam gaz hacmindeki sinerjik artışın en yüksek

değeri %25'te elde edilmiştir. Bu konsantrasyonun üzerinde deneysel sonuçlarda önemli bir fark gözlenmemiştir. CO fraksiyonları %8,5 ile %5,1 arasında, CH₄ fraksiyonları ise %6,5 ile %3,7 arasında değişmiştir. 15'in üzerindeki konsantrasyonlarda, ürün gaz karışımlarının hem CO hem de CH₄ fraksiyonları %2-3 daha azdı. Hidrojen fraksiyonları farklı THF konsantrasyonlarında birbirine oldukça yakındı. Gaz karışımının en yüksek hidrojen fraksiyonuna %25 THF konsantrasyonunda %29,6 (±0,2) olarak ulaşılmıştır. Farklı yardımcı çözücü konsantrasyonları ile elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13. Farklı yardımcı çözücüler eşliğinde yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen deneysel hidrojen verimleri ile teorik hidrojen verimlerinin karşılaştırılması.

Teorik ve deneysel hidrojen verimleri arasındaki en büyük fark %25 NMP yardımcı çözücü konsantrasyonunda elde edilmiştir. NMP yardımcı çözücülü hidrojen 4,1 (±0,2) mol/kg besleme olmuştur. Hem hidrojen verimi hem de hidrojen verimindeki sinerjik artış, NMP konsantrasyonunun %50'ye çıkarılmasıyla azalmıştır. Benzer bir durum THF eş çözücüsünde de gözlenmiştir. THF yardımcı çözücüsü ile en yüksek hidrojen verimi %50 THF konsantrasyonunda elde edilmiştir. Bu konsantrasyonda hidrojen verimi 3,5 (±0,2) mol H₂/kg olmuştur. NMP yardımcı çözücüsü ile yapılan deneylerden elde edilen hidrojen verimi THF ile yapılan deneylerden daha yüksektir.

4.6. Sorgumun Yardımcı Çözücüler İle Birlikte Gazlaştırılmasında Farklı Katalizörlerin Etkilerinin Araştırılması

Alkali metal tuzları, su-gaz kayması reaksiyonu yoluyla hidrojen oluşumunu arttırmak için üstün katalizörler olduğundan (Fu vd., 2010b; Q. Li vd., 2010b) ve nikel içeren katalizör de gazlaştırma sırasında gaz verimi hidrojen verimini arttırmak için kullanılmaktadır. Bu çalışmada, birlikte çözücü gazlaştırma sırasında katalitik etkileri araştırmak için katalizör olarak K₂CO₃, Na₂CO₃, KOH ve NiCl₂ kullanılmıştır. Ayrıca, gazlaştırma sırasında CO₂'yi yakalamak için CaO kullanılmıştır. CaO'nun ayrıca kömür gazlaştırmayı katalize eden katran krakingini teşvik etmede ve

hidrojen üretimini artırmada etkili olduğu bilinmektedir (Fagan vd., 1971; Franzidis vd., 1982; Saeman, 1945b)NMP ile elde edilen hidrojen verimi daha yüksek olduğundan, çalışmanın bu kısmı en etkili NMP konsantrasyonunda (%25 v/v) su-NMP karışımı ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Farklı katalizörler eşliğinde yapılan çözücü ile birlikte gazlaştırma deneylerinin sonuçları

Katalizör + %20 NMP	Toplam Gaz (mL)	Gaz bileşimi (%)				Hidrojen verimi (mol/kg)
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	
—	320 ± 2	29,4 ± 0,1	5,6 ± 0,1	13,0 ± 0,4	52,0 ± 1,2	2,7 ± 0,1
K ₂ CO ₃	380 ± 5	51,1 ± 0,4	1,6 ± 0,1	4,8 ± 0,1	42,5 ± 0,9	7,9 ± 0,2
KOH	400 ± 4	50,1 ± 0,6	5,9 ± 0,2	6,6 ± 0,2	37,4 ± 0,7	8,2 ± 0,7
Na ₂ CO ₃	355 ± 3	41,7 ± 0,3	4,5 ± 0,2	7,1 ± 0,1	46,7 ± 1,0	6,1 ± 0,3
NiCl ₂	410 ± 7	31,3 ± 0,2	4,5 ± 0,1	24,1 ± 0,7	40,1 ± 0,9	5,3 ± 0,2
CaO	380 ± 5	47,7 ± 0,7	19,6 ± 0,5	10,6 ± 0,5	22,1 ± 0,7	7,4 ± 0,4
NiCl ₂ /CaO	750 ± 9	85,0 ± 0,9	1,4 ± 0,1	10,9 ± 0,6	2,1 ± 0,1	25,5 ± 0,8
K ₂ CO ₃ /CaO	550 ± 4	72,6 ± 0,9	2,0 ± 0,5	7,9 ± 0,3	16,5 ± 0,8	16,1 ± 0,7
KOH/CaO	730 ± 8	82,4 ± 0,9	1,7 ± 0,1	9,6 ± 0,4	6,3 ± 0,1	24,0 ± 0,1

Toplam gaz hacimleri ve hidrojen verimleri, katalizör türünden bağımsız olarak katalizörlerle daha yüksek olmuştur. Tekli katalizörlerin toplam gaz hacmi üzerindeki etkinlik sırası NiCl₂>KOH>K₂CO₃>Na₂CO₃ şeklindeydi. Toplam gaz hacminde en yüksek hidrojen fraksiyonunun elde edildiği katalizörler sırasıyla %51,1 (±0,3) ve %50,1 (±0,5) değerleri ile K₂CO₃ ve KOH olmuştur. Özellikle K₂CO₃ eşliğinde gazlaştırmada gaz karışımının CO fraksiyonunun oldukça düşük olduğu gözlemlenmiştir. CO fraksiyonundaki azalma ve H₂ ve CO₂ fraksiyonlarındaki artış, bu katalizörün kritik altı su koşullarında su-gaz reaksiyonunu hidrojen yönünde uyardığını göstermektedir. Katalizör kullanımı ile ürün gaz karışımlarındaki metan oranlarının azaldığı tespit edilmiştir. Buna dayanarak, katalizörlerin metan dönüşümü yoluyla hidrojen verimini de teşvik edebileceği söylenebilir. Hidrojen verimleri ile ilgili olarak, en etkili katalizör 8,2 (±0,7) mol H₂/kg ile KOH olup, bunu sırasıyla 7,9 (±0,2) mol H₂/kg ve 7,4 (±0,4) hidrojen verimleri ile K₂CO₃ ve CaO izlemektedir. Türü ne olursa olsun tüm katalizörler hidrojen verimini artırmıştır.

KOH, K₂CO₃ ve NiCl₂’nin CaO ile kombinasyonları CO₂ emisyonlarını yakalamak için ve proses sırasında test edilmiştir (Tablo 2). Bu sayede, ürün gazının CO₂ fraksiyonu %40,1 ± 0,1’den %2,1 ± 0,1’e önemli ölçüde azalırken, H₂ fraksiyonları NiCl₂/CaO katalizör kombinasyonu için %31,3 ± 0,1’den %85,0 ± 0,9’a yükselmiştir. Hidrojen verimleri tek CaO ve NiCl₂ katalizörleri için sırasıyla 7,4 (±0,4) ve 5,3 (±0,2) mol H₂/kg olmuştur. Hidrojen verimi NiCl₂/CaO kombinasyonu ile oldukça iyileşmiş ve 25,5 ± 0,8 mol H₂/kg değerine yükselmiştir. En yüksek hidrojen verimi bu

kombinasyon ile elde edilmiştir. NiCl_2/CaO kombinasyonu ile elde edilen toplam gaz hacmi (750 ± 9 mL) de diğer tekli ve kombine katalizörler arasında en yüksekti. KOH/CaO katalizör kombinasyonları ile elde edilen sonuçlar da NiCl_2/CaO 'ya benzer şekilde tekli katalizörlerden çok daha iyiydi. Bu kombinasyon ile %82,4 ($\pm 0,9$) hidrojen fraksiyonuna sahip 730 (± 8) mL toplam gaz elde edilmiş ve hidrojen verimi $24,0 \pm 0,1$ mol H_2/kg olmuştur. Ürün gazındaki CO_2 fraksiyonu da %6,3'e ($\pm 0,1$) düşürülmüştür. Bu iki katalizörün kombinasyonu ile elde edilen ürün gazının CO fraksiyonu da diğer katalizörlerle elde edilenler arasında en düşüktür.

Ürün gaz karışımlarının CO fraksiyonları sırasıyla %1,4 ($\pm 0,1$) ve %1,7 ($\pm 0,1$) olup su-gaz kayması reaksiyonu yoluyla hidrojen üretiminin teşvik edildiğini göstermektedir. Son katalizör kombinasyonu $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$ ile, diğer katalizör kombinasyonları ile elde edilenlerden daha az iyi olmasına rağmen, tek katalizörlere kıyasla çok daha iyi toplam gaz ve hidrojen verimleri elde edilmiştir. Bu katalizör ile elde edilen toplam gaz hacmi 550 ± 4 mL olup hidrojen oranı %72,6 ($\pm 0,9$) ve CO oranı %2,0 ($\pm 0,5$)'dir. Hidrojen verimi 16,1 ($\pm 0,7$) mol H_2/kg olup, bu değer tek K_2CO_3 ve CaO ile elde edilen hidrojen veriminin neredeyse iki katıdır (K_2CO_3 için $7,9 \pm 0,2$ mol H_2/kg ve CaO için $7,4 \pm 0,4$ mol H_2/kg). CO_2 fraksiyonu ise %16,5 ($\pm 0,8$) idi. Bu sonuçlar, CaO ve diğer metal tuzları arasında sinerjik etkileşimler bulunduğunu ve bunların sadece CO_2 yakalamada değil, aynı zamanda hidrojen veriminde de etkili olduğunu göstermektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın amacı, biyokütlenin subkritik suda gazlaştırılmasında solventle kirlenmiş atık suların gazlaştırma ortamı olarak potansiyel kullanımını araştırmaktır. Eş çözücü olarak THF, NMP, aseton, metanol, tetralin ve ksilen kullanılmış ve bu çözücülerin gazlaştırma verimi, üretilen gaz karışımlarının ürün dağılımı ve hidrojen verimi üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir:

Çalışma sonuçları, 350 °C gibi nispeten daha düşük bir sıcaklıkta eş çözücüler yardımıyla hidrojen bakımından zengin gaz üretmek için biyokütleyi daha verimli bir şekilde gazlaştırmanın mümkün olduğunu göstermektedir. Özellikle güçlü elektron verici özelliklere sahip olan NMP ve THF'nin biyokütlenin toplam dönüşümünü artırarak toplam gaz üretimini ve hidrojen verimini artırdığı gözlemlenmiştir. NMP'nin ekstraksiyon potansiyeli THF'den biraz daha iyi olduğu için NMP'nin yardımcı çözücü olarak kullanılması daha iyi gazlaştırma verimliliği ile sonuçlanmıştır. Katalizör kullanımıyla gazlaştırma verimliliğini daha da artırmak da mümkündür. Bu amaçla, alkali potasyum tuzları ve nikel tuzları, eş çözücülerle gazlaştırma deneylerinde toplam gaz verimini ve hidrojen verimini artırmak için kullanılabilir. Bu katalizörlerin CaO ile kombinasyonları, toplam gaz verimi ve hidrojen veriminde tek katalizörlerden daha etkilidir. Bu kombinasyonlarla, bir yandan gaz karışımının CO₂ içeriği azaltılabilirken, diğer yandan hidrojen verimi artırılabilir.

Bu çalışmanın sonuçları, organik çözücülerle kirlenmiş atık suların biyokütlenin düşük sıcaklıkta gazlaştırılmasıyla bertaraf edilmesi fikrinin bir ön değerlendirmesini sunmaktadır. Bu tür atıksular biyokütlenin hidrotermal gazlaştırma prosesinde gazlaştırıcı ajan olarak kullanılabilir. Bu şekilde, katalizör kombinasyonları yardımıyla, organik çözücü ile kirlenmiş atıksular ve biyokütle, düşük sıcaklıklarda bile hidrojen bakımından zengin gaz üretmek için birlikte gazlaştırılabilir.



KAYNAKLAR

- Bergius, F. (1937). Conversion of Wood To Carbohydrates. *Industrial & Engineering Chemistry*, 29(3), 247-253. <https://doi.org/10.1021/ie50327a002>
- Carlini, C., Patrono, P., Galletti, A. M. R., & Sbrana, G. (2004). Heterogeneous catalysts based on vanadyl phosphate for fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. *Applied Catalysis A: General*, 275(1-2), 111-118. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.07.026>
- Centi, G., & Perathoner, S. (2020). Chemistry and energy beyond fossil fuels. A perspective view on the role of syngas from waste sources. *Catalysis Today*, 342. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.003>
- Chareonlilkun, A., Champreda, V., Shotipruk, A., & Laosiripojana, N. (2010). Reactions of C5 and C6-sugars, cellulose, and lignocellulose under hot compressed water (HCW) in the presence of heterogeneous acid catalysts. *Fuel*, 89(10), 2873-2880. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.015>
- Cortright, R. D., Davda, R. R., & Dumesic, J. A. (2002). Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, 418(6901), 964-967. <https://doi.org/10.1038/nature01009>
- Davda, R. R., Shabaker, J. W., Huber, G. W., Cortright, R. D., & Dumesic, J. A. (2003). Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 43(1), 13-26. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00277-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00277-1)
- DIAS, A., PILLINGER, M., & VALENTE, A. (2005). Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts. *Journal of Catalysis*, 229(2), 414-423. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.11.016>
- Duarte, H. A., Sad, M. E., & Apesteguía, C. R. (2016). Aqueous phase reforming of sorbitol on Pt/Al₂O₃: Effect of metal loading and reaction conditions on H₂ productivity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(39), 17290-17296. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.071>
- Duque, A., Manzanares, P., Ballesteros, I., Negro, M. J., Oliva, J. M., Saez, F., & Ballesteros, M. (2014). Study of process configuration and catalyst concentration in integrated alkaline extrusion of barley straw for bioethanol production. *Fuel*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.084>
- Elliott, D. C., Neuenschwander, G. G., Hart, T. R., Butner, R. S., Zacher, A. H., Engelhard, M. H., Young, J. S., & McCready, D. E. (2004). Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 7. Process Development for Catalytic Gasification of Wet Biomass Feedstocks. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(9), 1999-2004. <https://doi.org/10.1021/ie034303o>

- Elliott, D. C., Neuenschwander, G. G., Phelps, M. R., Hart, T. R., Zacher, A. H., & Silva, L. J. (1999a). Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 6. Demonstration of Catalytic Gasification for Chemical Manufacturing Wastewater Cleanup in Industrial Plants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(3), 879-883. <https://doi.org/10.1021/ie980525o>
- Elliott, D. C., Neuenschwander, G. G., Phelps, M. R., Hart, T. R., Zacher, A. H., & Silva, L. J. (1999b). Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 6. Demonstration of Catalytic Gasification for Chemical Manufacturing Wastewater Cleanup in Industrial Plants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(3), 879-883. <https://doi.org/10.1021/ie980525o>
- Elliott, D. C., Phelps, M. R., Sealock, L. J., & Baker, E. G. (1994). Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 4. Continuous-Flow Reactor Process Development Experiments for Organics Destruction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33(3), 566-574. <https://doi.org/10.1021/ie00027a013>
- Elliott, D. C., Sealock, L. J., & Baker, E. G. (1993). Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 2. Development of catalysts for gasification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(8), 1542-1548. <https://doi.org/10.1021/ie00020a002>
- Elliott, D. C., Sealock, L. J. Jr., & Baker, E. G. (1994). Chemical Processing in high-pressure aqueous environments. 3. Batch reactor process development experiments for organics destruction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33(3), 558-565. <https://doi.org/10.1021/ie00027a012>
- Fagan, R. D., Grethlein, H. E., Converse, A. O., & Porteous, A. (1971). Kinetics of the acid hydrolysis of cellulose found in paper refuse. *Environmental Science & Technology*, 5(6), 545-547. <https://doi.org/10.1021/es60053a006>
- Fan, S.-P., Zakaria, S., Chia, C.-H., Jamaluddin, F., Nabihah, S., Liew, T.-K., & Pua, F.-L. (2011). Comparative studies of products obtained from solvolysis liquefaction of oil palm empty fruit bunch fibres using different solvents. *Bioresource Technology*, 102(3), 3521-3526. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.046>
- Fang, Z., Minowa, T., Smith, R. L., Ogi, T., & Koziński, 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(10), 2454-2463. <https://doi.org/10.1021/ie034146t>
- Franzidis, J.-P., Porteous, A., & Anderson, J. (1982). The acid hydrolysis of cellulose in refuse in a continuous reactor. *Conservation & Recycling*, 5(4), 215-225. [https://doi.org/10.1016/0361-3658\(82\)90050-9](https://doi.org/10.1016/0361-3658(82)90050-9)
- Fu, D., Mazza, G., & Tamaki, Y. (2010a). Lignin Extraction from Straw by Ionic Liquids and Enzymatic Hydrolysis of the Cellulosic Residues. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(5), 2915-2922. <https://doi.org/10.1021/jf903616y>

- Fu, D., Mazza, G., & Tamaki, Y. (2010b). Lignin Extraction from Straw by Ionic Liquids and Enzymatic Hydrolysis of the Cellulosic Residues. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(5), 2915-2922. <https://doi.org/10.1021/jf903616y>
- Godina, L. I., Heeres, H., Garcia, S., Bennett, S., Poulston, S., & Murzin, D. Yu. (2019). Hydrogen production from sucrose via aqueous-phase reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(29), 14605-14623. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.123>
- HAMELINCK, C., FAAIJ, A., DENUIL, H., & BOERRIGTER, H. (2004). Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimisation, and development potential. *Energy*, 29(11), 1743-1771. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.01.002>
- Hasanoğlu, A., Demirci, I., & Seçer, A. (2019). Hydrogen production by gasification of Kenaf under subcritical liquid–vapor phase conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(27), 14127-14136. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.165>
- Huang, Y.-F., Cheng, P.-H., Chiueh, P.-T., & Lo, S.-L. (2017). Leucaena biochar produced by microwave torrefaction: Fuel properties and energy efficiency. *Applied Energy*, 204, 1018-1025. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.03.007>
- Ioelovich, M. (2012). Study of Cellulose Interaction with Concentrated Solutions of Sulfuric Acid. *ISRN Chemical Engineering*, 2012, 1-7. <https://doi.org/10.5402/2012/428974>
- King, D. L., Zhang, L., Xia, G., Karim, A. M., Heldebrant, D. J., Wang, X., Peterson, T., & Wang, Y. (2010). Aqueous phase reforming of glycerol for hydrogen production over Pt–Re supported on carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1-2), 206-213. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.06.021>
- Kruse, A. (2009). Hydrothermal biomass gasification. İçinde *Journal of Supercritical Fluids*. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.10.009>
- Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., & Stroeve, P. (2009). Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. İçinde *Industrial and Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/ie801542g>
- Lee, S. H., Doherty, T. V., Linhardt, R. J., & Dordick, J. S. (2009). Ionic liquid-mediated selective extraction of lignin from wood leading to enhanced enzymatic cellulose hydrolysis. *Biotechnology and Bioengineering*, 102(5), 1368-1376. <https://doi.org/10.1002/bit.22179>
- Lenihan, P., Orozco, A., O'Neill, E., Ahmad, M. N. M., Rooney, D. W., & Walker, G. M. (2010). Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Chemical Engineering Journal*, 156(2), 395-403. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.061>
- Li, C., Knierim, B., Manisseri, C., Arora, R., Scheller, H. V., Auer, M., Vogel, K. P., Simmons, B. A., & Singh, S. (2010). Comparison of dilute acid and ionic liquid pretreatment of switchgrass: Biomass recalcitrance, delignification and enzymatic saccharification. *Bioresource Technology*, 101(13), 4900-4906. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.066>

- Li, Q., Jiang, X., He, Y., Li, L., Xian, M., & Yang, J. (2010a). Evaluation of the biocompatible ionic liquid 1-methyl-3-methylimidazolium dimethylphosphite pretreatment of corn cob for improved saccharification. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 87(1), 117-126. <https://doi.org/10.1007/s00253-010-2484-8>
- Li, Q., Jiang, X., He, Y., Li, L., Xian, M., & Yang, J. (2010b). Evaluation of the biocompatible ionic liquid 1-methyl-3-methylimidazolium dimethylphosphite pretreatment of corn cob for improved saccharification. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 87(1), 117-126. <https://doi.org/10.1007/s00253-010-2484-8>
- Li, X., Yan, B., Zhang, J., Xu, N., Tao, J., Zhang, R., Liu, B., Sun, Z., & Chen, G. (2018). Hydrogen production by aqueous phase reforming of phenol derived from lignin pyrolysis over NiCe/ZSM-5 catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(2), 649-658. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.096>
- Li, Y., Lu, X., Yuan, L., & Liu, X. (2009). Fructose decomposition kinetics in organic acids-enriched high temperature liquid water. *Biomass and Bioenergy*, 33(9), 1182-1187. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.05.003>
- Liu, J., Sun, B., Hu, J., Pei, Y., Li, H., & Qiao, M. (2010). Aqueous-phase reforming of ethylene glycol to hydrogen on Pd/Fe₃O₄ catalyst prepared by co-precipitation: Metal-support interaction and excellent intrinsic activity. *Journal of Catalysis*, 274(2), 287-295. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.07.014>
- Liu, Z., & Zhang, F.-S. (2008). Effects of various solvents on the liquefaction of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 49(12), 3498-3504. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.08.009>
- Liu, Z.-S., Wu, X.-L., Kida, K., & Tang, Y.-Q. (2012). Corn stover saccharification with concentrated sulfuric acid: Effects of saccharification conditions on sugar recovery and by-product generation. *Bioresource Technology*, 119, 224-233. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.107>
- Luterbacher, J. S., Azarpira, A., Motagamwala, A. H., Lu, F., Ralph, J., & Dumesic, J. A. (2015). Lignin monomer production integrated into the γ -valerolactone sugar platform. *Energy & Environmental Science*, 8(9), 2657-2663. <https://doi.org/10.1039/C5EE01322D>
- Luterbacher, J. S., Martin Alonso, D., & Dumesic, J. A. (2014). Targeted chemical upgrading of lignocellulosic biomass to platform molecules. *Green Chem.*, 16(12), 4816-4838. <https://doi.org/10.1039/C4GC01160K>
- Luterbacher, J. S., Rand, J. M., Alonso, D. M., Han, J., Youngquist, J. T., Maravelias, C. T., Pfleger, B. F., & Dumesic, J. A. (2014). Nonenzymatic Sugar Production from Biomass Using Biomass-Derived γ -Valerolactone. *Science*, 343(6168), 277-280. <https://doi.org/10.1126/science.1246748>

- Malester, I. A., Green, M., & Shelef, G. (1992). Kinetics of dilute acid hydrolysis of cellulose originating from municipal solid wastes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31(8), 1998-2003. <https://doi.org/10.1021/ie00008a023>
- Martín, M., & Grossmann, I. E. (2011). Process Optimization of FT-Diesel Production from Lignocellulosic Switchgrass. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(23), 13485-13499. <https://doi.org/10.1021/ie201261t>
- McMillan, J. D. (1994). *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass* (ss. 292-324). <https://doi.org/10.1021/bk-1994-0566.ch015>
- Meryemoglu, 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. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(22), 12580-12587. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.046>
- Miller, I. J., & Fellows, S. K. (1985a). Catalytic effects during cellulose liquefaction. *Fuel*, 64(9), 1246-1250. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(85\)90183-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(85)90183-8)
- Miller, I. J., & Fellows, S. K. (1985b). Catalytic effects during cellulose liquefaction. *Fuel*, 64(9), 1246-1250. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(85\)90183-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(85)90183-8)
- Minowa, T., & Ogi, T. (1998). Hydrogen production from cellulose using a reduced nickel catalyst. *Catalysis Today*, 45(1-4), 411-416. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00277-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00277-6)
- Minowa, T., Zhen, F., & Ogi, T. (1998). Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst. *The Journal of Supercritical Fluids*, 13(1-3), 253-259. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(98\)00059-X](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(98)00059-X)
- Momirlan, M., & Veziroglu, T. N. (2002). Current status of hydrogen energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(1-2), 141-179. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(02\)00004-7](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(02)00004-7)
- Montgomery, D. C. (2012). Design and Analysis of Experiments Eighth Edition. İçinde *Design*. <https://doi.org/10.1198/tech.2006.s372>
- Naik, S., Goud, V. V., Rout, P. K., Jacobson, K., & Dalai, A. K. (2010). Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel. *Renewable Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.08.033>
- Nanda, S., A. Kozinski, J., & K. Dalai, A. (2015). Lignocellulosic Biomass: A Review of Conversion Technologies and Fuel Products. *Current Biochemical Engineering*, 3(1), 24-36. <https://doi.org/10.2174/2213385203666150219232000>
- Nguyen, T. Y., Cai, C. M., Kumar, R., & Wyman, C. E. (2015a). Co-solvent Pretreatment Reduces Costly Enzyme Requirements for High Sugar and Ethanol Yields from Lignocellulosic Biomass. *ChemSusChem*, 8(10), 1716-1725. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403045>

- Nguyen, T. Y., Cai, C. M., Kumar, R., & Wyman, C. E. (2015b). Co-solvent Pretreatment Reduces Costly Enzyme Requirements for High Sugar and Ethanol Yields from Lignocellulosic Biomass. *ChemSusChem*, 8(10), 1716-1725. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403045>
- Oliveira, A. S., Baeza, J. A., Calvo, L., Alonso-Morales, N., Heras, F., Rodriguez, J. J., & Gilarranz, M. A. (2019). Production of hydrogen from brewery wastewater by aqueous phase reforming with Pt/C catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 245, 367-375. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.12.061>
- OSADA, M., SATO, T., WATANABE, M., SHIRAI, M., & ARAI, K. (2006a). CATALYTIC GASIFICATION OF WOOD BIOMASS IN SUBCRITICAL AND SUPERCRITICAL WATER. *Combustion Science and Technology*, 178(1-3), 537-552. <https://doi.org/10.1080/00102200500290807>
- OSADA, M., SATO, T., WATANABE, M., SHIRAI, M., & ARAI, K. (2006b). CATALYTIC GASIFICATION OF WOOD BIOMASS IN SUBCRITICAL AND SUPERCRITICAL WATER. *Combustion Science and Technology*, 178(1-3), 537-552. <https://doi.org/10.1080/00102200500290807>
- Pan, C., Chen, A., Liu, Z., Chen, P., Lou, H., & Zheng, X. (2012). Aqueous-phase reforming of the low-boiling fraction of rice husk pyrolyzed bio-oil in the presence of platinum catalyst for hydrogen production. *Bioresource Technology*, 125, 335-339. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.014>
- Pan, X., Gilkes, N., & Saddler, J. N. (2006a). Effect of acetyl groups on enzymatic hydrolysis of cellulosic substrates. *Holzforschung*, 60(4), 398-401. <https://doi.org/10.1515/HF.2006.062>
- Pan, X., Gilkes, N., & Saddler, J. N. (2006b). Effect of acetyl groups on enzymatic hydrolysis of cellulosic substrates. *Holzforschung*, 60(4), 398-401. <https://doi.org/10.1515/HF.2006.062>
- Rafati, M., Wang, L., Dayton, D. C., Schimmel, K., Kabadi, V., & Shahbazi, A. (2017a). Techno-economic analysis of production of Fischer-Tropsch liquids via biomass gasification: The effects of Fischer-Tropsch catalysts and natural gas co-feeding. *Energy Conversion and Management*, 133, 153-166. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.11.051>
- Rafati, M., Wang, L., Dayton, D. C., Schimmel, K., Kabadi, V., & Shahbazi, A. (2017b). Techno-economic analysis of production of Fischer-Tropsch liquids via biomass gasification: The effects of Fischer-Tropsch catalysts and natural gas co-feeding. *Energy Conversion and Management*, 133, 153-166. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.11.051>
- Rahman, M. M. (2015). H₂ production from aqueous-phase reforming of glycerol over Cu–Ni bimetallic catalysts supported on carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(43), 14833-14844. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.015>
- Saeman, J. F. (1945a). Kinetics of Wood Saccharification - Hydrolysis of Cellulose and Decomposition of Sugars in Dilute Acid at High Temperature. *Industrial & Engineering Chemistry*, 37(1), 43-52. <https://doi.org/10.1021/ie50421a009>

- Saeman, J. F. (1945b). Kinetics of Wood Saccharification - Hydrolysis of Cellulose and Decomposition of Sugars in Dilute Acid at High Temperature. *Industrial & Engineering Chemistry*, 37(1), 43-52. <https://doi.org/10.1021/ie50421a009>
- Sarkar, S., Kumar, A., & Sultana, A. (2011). Biofuels and biochemicals production from forest biomass in Western Canada. *Energy*, 36(10), 6251-6262. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.07.024>
- Seri, K., Inoue, Y., & Ishida, H. (2001). Catalytic Activity of Lanthanide(III) Ions for the Dehydration of Hexose to 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde in Water. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 74(6), 1145-1150. <https://doi.org/10.1246/bcsj.74.1145>
- Shuai, L., & Luterbacher, J. (2016). Organic Solvent Effects in Biomass Conversion Reactions. *ChemSusChem*, 9(2), 133-155. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501148>
- Sjöström, E. (1993). Wood chemistry, fundamentals and applications. İçinde *Carbohydrate Research*. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(94\)90030-2](https://doi.org/10.1016/0008-6215(94)90030-2)
- Sudiro, M., & Bertucco, A. (2009). Production of synthetic gasoline and diesel fuel by alternative processes using natural gas and coal: Process simulation and optimization. *Energy*, 34(12), 2206-2214. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.12.009>
- Tabasová, A., Kropáč, J., Kermes, V., Nemet, A., & Stehlík, P. (2012). Waste-to-energy technologies: Impact on environment. *Energy*, 44(1), 146-155. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.01.014>
- Tuza, P. V., Manfro, R. L., Ribeiro, N. F. P., & Souza, M. M. V. M. (2013). Production of renewable hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol over Ni–Cu catalysts derived from hydrotalcite precursors. *Renewable Energy*, 50, 408-414. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.07.006>
- Van den Bosch, S., Schutyser, W., Vanholme, R., Driessen, T., Koelewijn, S.-F., Renders, T., De Meester, B., Huijgen, W. J. J., Dehaen, W., Courtin, C. M., Lagrain, B., Boerjan, W., & Sels, B. F. (2015a). Reductive lignocellulose fractionation into soluble lignin-derived phenolic monomers and dimers and processable carbohydrate pulps. *Energy & Environmental Science*, 8(6), 1748-1763. <https://doi.org/10.1039/C5EE00204D>
- Van den Bosch, S., Schutyser, W., Vanholme, R., Driessen, T., Koelewijn, S.-F., Renders, T., De Meester, B., Huijgen, W. J. J., Dehaen, W., Courtin, C. M., Lagrain, B., Boerjan, W., & Sels, B. F. (2015b). Reductive lignocellulose fractionation into soluble lignin-derived phenolic monomers and dimers and processable carbohydrate pulps. *Energy & Environmental Science*, 8(6), 1748-1763. <https://doi.org/10.1039/C5EE00204D>
- Weerachanchai, P., Kwak, S. K., & Lee, J.-M. (2014). Effects of solubility properties of solvents and biomass on biomass pretreatment. *Bioresource Technology*, 170, 160-166. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.057>

- Weerachanchai, P., Leong, S. S. J., Chang, M. W., Ching, C. B., & Lee, J.-M. (2012). Improvement of biomass properties by pretreatment with ionic liquids for bioconversion process. *Bioresource Technology*, 111, 453-459. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.023>
- Wen, G., Xu, Y., Xu, Z., & Tian, Z. (2010a). Direct conversion of cellulose into hydrogen by aqueous-phase reforming process. *Catalysis Communications*, 11(6), 522-526. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.12.008>
- Wen, G., Xu, Y., Xu, Z., & Tian, Z. (2010b). Direct conversion of cellulose into hydrogen by aqueous-phase reforming process. *Catalysis Communications*, 11(6), 522-526. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.12.008>
- Wijaya, Y. P., Putra, R. D. D., Widyaya, V. T., Ha, J.-M., Suh, D. J., & Kim, C. S. (2014). Comparative study on two-step concentrated acid hydrolysis for the extraction of sugars from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 164, 221-231. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.084>
- Yamada, T., Aratani, M., Kubo, S., & Ono, H. (2007). Chemical analysis of the product in acid-catalyzed solvolysis of cellulose using polyethylene glycol and ethylene carbonate. *Journal of Wood Science*, 53(6), 487-493. <https://doi.org/10.1007/s10086-007-0886-8>
- Yamazaki, J., Minami, E., & Saka, S. (2006a). Liquefaction of beech wood in various supercritical alcohols. *Journal of Wood Science*, 52(6), 527-532. <https://doi.org/10.1007/s10086-005-0798-4>
- Yamazaki, J., Minami, E., & Saka, S. (2006b). Liquefaction of beech wood in various supercritical alcohols. *Journal of Wood Science*, 52(6), 527-532. <https://doi.org/10.1007/s10086-005-0798-4>
- Yan, N., Zhao, C., Dyson, P. J., Wang, C., Liu, L., & Kou, Y. (2008). Selective Degradation of Wood Lignin over Noble-Metal Catalysts in a Two-Step Process. *ChemSusChem*, 1(7), 626-629. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800080>
- Zhao, H., Baker, G. A., & Cowins, J. V. (2010a). Fast enzymatic saccharification of switchgrass after pretreatment with ionic liquids. *Biotechnology Progress*, 26(1), 127-133. <https://doi.org/10.1002/btpr.331>
- Zhao, H., Baker, G. A., & Cowins, J. V. (2010b). Fast enzymatic saccharification of switchgrass after pretreatment with ionic liquids. *Biotechnology Progress*, 26(1), 127-133. <https://doi.org/10.1002/btpr.331>
- Zhao, X., Cheng, K., & Liu, D. (2009). Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 82(5), 815-827. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-1883-1>
- Zhao, X., Zhang, L., & Liu, D. (2012). Biomass recalcitrance. Part I: the chemical compositions and physical structures affecting the enzymatic hydrolysis of lignocellulose. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 6(4), 465-482. <https://doi.org/10.1002/bbb.1331>

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı :ŞAYAN Yemliha Ertürk

Eğitim

Derece	Kurum	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans		
Lisans	Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü	2014
Ortaöğretim	Sabancı Tekstil Teknik ve Meslek Lisesi	2010

Çalışma Tecrübesi

Yıl	İşyeri	Unvan
21/3/2016 –	Türk Henkel Kimya A.Ş. Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölge Müdürlüğü	Yönetici Asistanı
08/05/2019 -	AntTeknik Laboratuvar Cihazları	Satış Uzmanı

Yayınlar

- Seçer, A., Şayan, E., Üzden, Ş. T., & Hasanoğlu, A. (2023). Low temperature catalytic co-solvent gasification of biomass for hydrogen rich gas. Journal of the Energy Institute, 107, 101183.
- Seçer, A., ŞAYAN, E., ÜZDEN, Ş. T., & HASANOĞLU, A. (2021). Evaluation of the Process Parameters on Subcritical Water Gasification of Sorghum by Response Surface Methodology. Journal of the Turkish Chemical Society Section B: Chemical Engineering, 4(1), 1-12.