

**PATATES ATIĞINDAN TERMOKİMYASAL
GAZLAŞTIRMA İLE HİDROJEN ÜRETİMİ VE
MODELLENMESİ**

Özlem YILMAZ
Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temmuz-2015

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyon Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No:1003F137 ve
1408F374**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Özlem Yılmaz'ın "Patates Atığından Termokimyasal Gazlaştırma ile Hidrojen Üretimi ve Modellenmesi" başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 06.07.2015 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. NEZİHE AYAS
Üye	: Prof. Dr. TUNCAY DÖĞEROĞLU
Üye	: Prof. Dr. HÜRRİYET ERŞAHAN
Üye	: Prof. Dr. SÜLEYMAN KAYTAKOĞLU
Üye	: Doç. Dr. ÇAĞLAYAN AÇIKGÖZ

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

PATATES ATIĞINDAN TERMOKİMYASAL GAZLAŞTIRMA İLE HİDROJEN ÜRETİMİ VE MODELLENMESİ

Özlem YILMAZ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nezihe AYAS

2015, 211 sayfa

Bu tez kapsamında cips fabrikası patates atığının (biyokütle) süperkritik su koşullarında gazlaştırılması ile H_2 eldesinde uygun reaksiyon koşulları araştırılmıştır. Gazlaştırma sırasında gerçekleşen temel reaksiyonlardan biri olan su-gaz yer değiştirme reaksiyonunun kinetiği incelenmiştir.

Reaksiyon parametrelerinden hızlandırıcı/katalizör tipinin ($Ca(OH)_2$, Ru/C, Ru/C: $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$), sıcaklık (400, 450, 500, 550, 600°C), basınç (220, 270, 290 bar), süre (20, 30, 60 dk), $Ca(OH)_2$ oranı (%10, 20, 30, 50, 70 (% a/a hızlandırıcı/biyokütle)) ve biyokütle oranının (%1,00, 1,75, 2,00, 5,00 (% a/a biyokütle/su)) hidrojen verimine etkisi belirlenmiştir. Uygun reaksiyon koşulu 600°C, 270 bar, 30 dk, %20 $Ca(OH)_2$ ve %1,75 biyokütle oranı olarak tespit edilmiştir. Bu koşullarda H_2 verimi ve gazlaştırma etkinliği sırasıyla 34,88 mol/kg biyokütle ve %98,93 olarak belirlenmiştir. Aynı koşullarda Ru/C varlığında 41,77 mol H_2 /kg biyokütle verim elde edilirken reaksiyon ortamına $Ca(OH)_2$ eklenmesiyle maksimum verime (44,02 mol H_2 /kg biyokütle) ulaşılmıştır.

Planckett-Burman deney tasarım yöntemi kullanılarak $CaCO_3$ varlığında optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. %1,75 biyokütle oranında sıcaklık (400, 500, 600°C), süre (10, 20, 30 dk) ve $CaCO_3$ oranı (%10, 20, 30) değişken olarak seçilmiş olup optimum gazlaştırma koşulu 600°C, %30 $CaCO_3$ oranı ve 30 dk olarak belirlenmiştir. Minitab 14 paket programı kullanılarak belirlenen teorik H_2 verimi 29,79 mol/kg biyokütle iken deneysel olarak 32,16 mol/kg biyokütle sonucuna ulaşılmıştır.

H_2 verimini doğrudan etkileyen su-gaz yer değiştirme reaksiyonunun farklı sıcaklık (350, 400, 450°C) ve 3:1 $H_2O:CO$ molar oranında kinetiği incelenmiştir. Katalizörsüz ve Ru/C ile gerçekleştirilen çalışmalar sonrasında aktivasyon enerjisinin sırasıyla 158,42 ve 69,45 kJ/mol olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen, süperkritik su gazlaştırma, biyokütle, patates atığı, su-gaz yer değiştirme reaksiyonu, kinetik

ABSTRACT

PhD Dissertation

HYDROGEN GENERATION THROUGH THERMOCHEMICAL GASIFICATION OF POTATO WASTE AND MODELLING

Özlem YILMAZ

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Nezihe AYAS
2015, 211 pages

The aim of this study was to determine the suitable gasification reaction conditions of potato waste (biomass), supplied from a chips factory, in order to enhance the hydrogen yield in a gas product. In addition kinetics of water gas shift reaction which is one of the basic reactions in biomass gasification was investigated.

The effect of various reaction parameters such as promoter/catalyst type ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, Ru/C, Ru/C: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3), temperature (400, 450, 500, 550, 600°C), pressure (220, 270, 290 bar), time (20, 30, 60 min), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ratio (0, 10, 20, 30, 50, 70 (wt/wt promoter/biomass)) and biomass concentration (1.00, 1.75, 2.50, 5.00 (wt/wt biomass/water)) on H_2 yield were investigated. Suitable reaction conditions were determined as 600°C, 270 bar, 30 min and 1.75% biomass concentration in the presence of 20% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with the H_2 yield of 34.88 mol/kg biomass and gasification efficiency of 98.93%. While hydrogen yield was 41.77 mol/kg biomass in the presence of Ru/C, it increased to 44.02 mol/kg biomass by adding $\text{Ca}(\text{OH})_2$ into the reaction media at the same reaction conditions.

Plackett-Burman design was applied to evaluate the effect of reaction parameters such as temperature (400, 500, 600°C), time (10, 20, 30 min) and CaCO_3 ratio (10, 20, 30 %) at a constant biomass concentration of 1.75 %. Optimum condition is defined as 600°C, 30% CaCO_3 and 30 min. While the experimental yield of 32.16 mol H_2 /kg biomass was achieved, theoretical yield of 29.79 mol H_2 /kg biomass was determined using Minitab 14 package.

Kinetics of water gas shift reaction which is directly affects the yield of H_2 was investigated at the temperature from 350 to 400°C and 3:1 $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$ molar ratio. The activation energies of non-catalytic and catalytic (Ru/C) reactions were determined as 158.42 and 69.45 kJ/mol, respectively.

Keywords: Hydrogen, supercritical water gasification, biomass, potato waste, water-gas shift reaction, kinetics

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim boyunca her konuda desteğini yanımda hissettiğim, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam sayın Prof. Dr. Nezihe AYAS'a,

Tez izleme komitesinde yer alan ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Tuncay DÖĞEROĞLU ve Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN'a

Tez çalışmalarımın laboratuvar olanaklarını paylaşan BİBAM Müdürü Prof. Dr. Lütfi GENÇ, Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi Müdürü Prof. Dr. Ülker BAKIR ÖĞÜTVEREN ve Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Müfide BANAR'a,

Birlikte çalışmaktan zevk aldığım arkadaşım Araş. Gör. Dr. Elif DEMİREL'e

Uzun laboratuvar çalışmalarını neşeli hale getiren ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Araş. Gör. Semih YURTDAŞ, Kimya Yüksek Mühendisi Merve YURDAKUL ve Kimya Mühendisi Tuğçe ESEN'e

Desteklerinden dolayı arkadaşlarım Kimyager Özlem YALÇINKAYA PÜYE, Araş. Gör. Dr. Elif Mine ÖNCÜ KAYA ve Doç. Dr. Duygu YENİCELİ UĞUR'a

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan ve manevi desteğini esirgemeyen annem, babam ve kardeşime teşekkürlerimi sunarım.

Özlem Yılmaz

Temmuz 2015

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
2. ENERJİ	3
2.1. Dünyanın Enerji Profili	3
2.1.1. Dünya Doğalgaz ve Petrol Rezervleri	5
2.1.2. Dünya Biyokütle Kaynakları.....	7
2.2. Türkiye'nin Enerji Profili.....	8
2.3. Başlıca Enerji Kaynakları.....	10
2.3.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları	11
2.3.1.1 Güneş.....	11
2.3.1.2 Rüzgâr	12
2.3.1.3 Jeotermal	13
2.3.1.4 Hidroelektrik	14
2.3.1.5 Biyoenerji.....	15
2.3.1.6 Hidrojen.....	16
2.4. Yakıtların Genel Özellikleri	16
2.4.1. Atomik Oran.....	16
2.4.2. Lignoselülozik Bileşenlerin Kısmi Oranı.....	17
2.4.3. Tutuşma Noktası	18
3. BİYOKÜTLE	19
3.1. Biyokütle İçeriği.....	19

3.1.1. Selüloz.....	20
3.1.2. Hemiselüloz.....	23
3.1.3. Lignin	24
3.1.3.1 Polisiklik aromatik hidrokarbon.....	26
3.1.4. Nişasta	27
3.1.5. Protein	28
3.1.6. Yağ	30
3.2. Patates.....	30
3.3. Biyokütlenin Termo-kimyasal Özellikleri.....	31
3.3.1. Elementel Analiz	32
3.3.2. Kısmi Analiz	32
3.3.2.1 Nem.....	32
3.3.2.2 Kül.....	32
3.3.2.3 Uçucu madde.....	33
3.3.2.4 Isıl değer.....	33
4. HİDROJEN	34
4.1. Hidrojen Kaynakları ve Üretim Yöntemleri.....	36
4.1.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Eldesi.....	37
4.1.1.1 Doğalgaz	37
4.1.1.2 Kömür	38
4.1.2. Suyun Ayrışmasıyla Hidrojen Üretimi.....	39
4.1.2.1 Elektroliz yöntemi.....	39
4.1.2.2 Buhar elektrolizi.....	39
4.1.2.3 Termo-kimyasal yöntem	40
4.1.2.4 Foto-kimyasal yöntem.....	40
4.1.2.5 Foto-biyolojik Yöntem.....	40
4.1.3. Biyokütleden Hidrojen Üretimi.....	41
5. GAZLAŞTIRMA	42
5.1. Süperkritik Su Gazlaştırma	46
5.2. Kimyasal Reaksiyonlar	51

5.2.1. Fischer-Tropsch Reaksiyonu	54
5.2.2. Su Gaz Yer Değişirme Reaksiyonu (SGYR)	54
5.2.3. SGYR Kinetiği	58
5.2.3.1 Adsorplayıcı mekanizma.....	59
5.2.3.2 Yüzey reaksiyonu.....	60
5.2.3.3 Desoprsiyon.....	62
5.3. Süperkritik Su Gazlaştırma ile Yapılan Çalışmalar	62
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	68
6.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Materyal, Kimyasal Madde ve Cihazlar	68
6.1.1. Materyal	68
6.1.2. Kimyasal Maddeler	68
6.1.3. Kullanılan Cihazlar	68
6.2. Deneysel Yöntem	69
6.2.1. Kullanılan Biyokütlenin Özellikleri	70
6.2.1.1 Nem tayini.....	70
6.2.1.2 Kül tayini.....	71
6.2.1.3 Protein tayini	71
6.2.1.4 Yağ miktarı.....	71
6.2.1.5 Isıl değer.....	71
6.2.1.6 Elementel analiz	71
6.2.1.7 Ağır metal bileşimi.....	72
6.2.1.8 Biyokütlenin kimyasal bileşimi.....	72
6.2.2. Termal Analiz.....	74
6.2.3. Süperkritik Su Gazlaştırma	74
6.2.3.1 Veri yorumlama	77
6.2.3.2 Plackett-Burman deney tasarımı	78
6.2.4. Su Gaz Yer Değişirme Reaksiyonu ve Kinetiği.....	79
6.2.4.1 Su gaz yer değiştirme reaksiyon simülasyonu	89
6.3. Analiz Yöntemleri	89
6.3.1. Gaz Ürün Karakterizasyonu	89

6.3.2. Sıvı Ürün Karakterizasyonu	90
6.3.3. Katı Ürün Karakterizasyonu.....	92
6.3.3.1 XRD analizi.....	92
6.3.3.2 FTIR analizi	92
6.3.3.3 SEM analizi.....	92
7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA ELDE EDİLEN SONUÇLAR	93
7.1. Biyokütlenin Özellikleri	93
7.1.1. Nem Tayini.....	93
7.1.2. Kül Tayini	93
7.1.3. Protein Tayini	93
7.1.4. Yağ Miktarı Tayini.....	93
7.1.5. Isıl Değer	94
7.1.6. Elementel Analiz	94
7.1.7. Ağır Metal Bileşimi.....	95
7.1.8. Biyokütlenin Kimyasal Bileşimi	96
7.1.9. Biyokütle ve Model Bileşenin TG/DTA Analizi	96
7.2. Ca(OH) ₂ Varlığında Biyokütlenin Süperkritik Su Gazlaştırma Reaksiyonu	98
7.2.1. Sıcaklığın Etkisi	98
7.2.1.1 Sıcaklığın gaz ürün miktar ve bileşimine etkisi	99
7.2.1.2 Sıcaklığın sıvı ürün bileşimine etkisi	104
7.2.1.3 Sıcaklığın katı ürün bileşimine etkisi.....	114
7.2.2. Basıncın Etkisi.....	117
7.2.3. Sürenin Etkisi	121
7.2.4. Hızlandırıcı Oranının Etkisi	127
7.2.5. Biyokütle Oranının Etkisi.....	130
7.3. Ru/C Varlığında Biyokütlenin Süperkritik Su Gazlaştırma Reaksiyonu	134
7.4. CaCO ₃ Varlığında Biyokütlenin Süperkritik Su Gazlaştırma Reaksiyonu	136
7.4.1. Plackett-Burman Deney Tasarımı	136

7.4.2. Sıcaklığın Sıvı Ürün Bileşimine Etkisi	140
7.4.3. Gazlaştırmada Karbon Denkliği	147
7.5. Su Gaz Yer Değiştirme Reaksiyonu	149
7.5.1. Denge Simülasyon Sonuçları	149
7.5.2. Katalizörsüz Su Gaz Yer Değiştirme Reaksiyonu	149
7.5.3. Katalitik Su Gaz Yer Değiştirme Reaksiyonu	152
7.5.3.1 Kinetik çalışma ve hız ifadeleri	153
7.5.4. Ru/C Miktarı	155
7.5.5. H ₂ O:CO Molar Oranı	156
7.5.6. Ca(OH) ₂ İlavesi	157
7.5.7. Sıvı Ürünün GC-MS Analizi	160
7.5.8. Katı Ürünün SEM Analizi	160
8. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER	162
8.1. Patates Atığının Gazlaştırılma Sonuçları	163
8.2. Su Gaz Yer Değiştirme Reaksiyon Sonuçları	168
KAYNAKLAR	175
Ek-1 Süperkritik Suyun Sıcaklık ve Basınca Karşı Yoğunluğundaki Değişim	202
Ek-2 Süperkritik Suyun Sıcaklık ve Basınca Karşı Viskozitesindeki Değişim	203
Ek-3 Süperkritik Suyun Sıcaklık ve Basınca Karşı Termal İletkenliğindeki Değişim	204
Ek-4 Teorik Hidrojen Verimi İçin Örnek Hesaplama	205
Ek-5 Karbon Denkliği Denkliği İçin Örnek Hesaplama	206
Ek-6 Alt Isıl Değer İçin Örnek Hesaplama	209
Ek-7 Dönüşüm Faktörü ve Gaz Karışımının Hesaplanması	210
Ek-8 Chemcad Paket Program Uygulaması	211

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	2012 yılı dünya birincil enerji kaynaklarının tüketimi	4
2.2.	Dünyada 2011 yılı birincil enerjiden elektrik enerjisi üretimi	4
2.3.	Dünya elektrik enerjisi üretiminde kullanılan birincil enerji kaynakları	5
2.4.	Dünyadaki kanıtlanmış doğalgaz rezervleri	6
2.5.	Dünyadaki kanıtlanmış petrol rezervleri	6
2.6.	Biyokütleden elde edilen toplam güç	7
2.7.	2011 yılı elektrik tüketimi	9
2.8.	Elektrik enerjisi kullanımının bölgesel ve sektörel değişimi.....	9
2.9.	Enerji kaynaklarının sınıflandırılması	10
2.10.	Türkiye'nin aldığı toplam güneş ışını.....	11
2.11.	Entegre biyokütle üretim-dönüşüm sisteminden sürdürülebilir yakıt üretimi.....	15
2.12.	Biyokütlenin bileşen oranlarına göre sınıflandırılması.....	17
3.1.	Bitkisel hücre duvarının yapısal düzeni.....	20
3.2.	Selülozun parçalanma ürünleri	21
3.3.	Glikozun kimyasal yapısı	21
3.4.	Selülozun hidrotermal koşullar altında iz yolu	22
3.5.	Hemiselülozun ana bileşenleri	24
3.6.	Ligninin ana bileşenleri	24
3.7.	Ligninin genelleştirilmiş kimyasal yapısı ve monomerik ürünlere dönüşüm şeması.....	25
3.8.	Amilozun kimyasal yapısı	27
3.9.	Amilopektinin kimyasal yapısı	27
3.10.	Aminoasidin yapısı	28
3.11.	Hidrotermal koşullar altında protein varlığında gerçekleşen biyokütlenin bozunma mekanizması	29
4.1.	Hidrojen enerji sistemi.....	34
4.2.	Hidrojenin diğer yakıtlarla karşılaştırılması	35
4.3.	Başlıca hidrojen kaynakları ve üretim yöntemleri.....	36

5.1. Biyokütlenin gazlaştırma prosesi.....	42
5.2. Biyokütle içeriğine bağlı olarak DCM’de çözünen ürün kompozisyonundaki değişim	45
5.3. H ₂ O için basınç-sıcaklık diyagramı	46
5.4. 300 bar basınçta suyun yoğunluk, dielektrik sabiti ve iyon ürün sabitinin sıcaklıkla değişimi	48
5.5. Heterojen katalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon basamakları	58
5.6. Boş ve dolu merkezler	59
5.7. Tek merkezli reaksiyon mekanizması	60
5.8. Çift merkezli reaksiyon mekanizması	61
5.9. Adsorbe iki tür arasındaki çift merkezli reaksiyon mekanizması.....	61
5.10. Farklı iki aktif merkezli reaksiyon mekanizması.....	62
6.1. Deneysel işlem basamakları	69
6.2. Biyokütlenin karakterizasyonu	70
6.3. Süperkritik su gazlaştırma sistemi	74
6.4. Reaksiyon koşulları ve elde edilen ürünlerin tanımlama basamakları.....	75
6.5. Yüksek sıcaklık-yüksek basınç reaktörü	79
6.6. Reaksiyon basamakları ve elde edilen ürünlerin tanımlama basamakları.....	80
6.7. Chemcad akış diyagramı.....	89
7.1. Patates atığının TG/DTA analiz termogramı	97
7.2. Nişastanın TG/DTA analiz termogramı.....	97
7.3. 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH) ₂ varlığında sıcaklığın ürün dağılımına etkisi.....	98
7.4. 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH) ₂ varlığında sıcaklığın toplam gaz miktarına etkisi	99
7.5. 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH) ₂ varlığında sıcaklığın gaz ürün bileşimine etkisi.....	100
7.6. 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH) ₂ varlığında sıcaklığın GE, KGE ve HGE’ye etkisi	102

7.7. 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH) ₂ varlığında elde edilen gaz karışımının alt ısıl değerinin sıcaklıkla değişimi	103
7.8. Selüloz üzerinden yürüyen asetik asitin oluşum mekanizması	105
7.9. Asetik ve propanoik asit oluşum mekanizması	106
7.10. 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH) ₂ varlığında farklı sıcaklıklarda (400-600°C) reaktörden alınan katının XRD analiz sonucu	115
7.11. 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH) ₂ varlığında farklı sıcaklıklarda (400-600°C) reaktörden alınan katının FTIR spektrumu	116
7.12. 270 bar, 400°C, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH) ₂ varlığında elde edilen katının SEM görüntüsü	117
7.13. 600°C, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH) ₂ varlığında basıncın ürün dağılımına etkisi.....	118
7.14. 600°C, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH) ₂ varlığında basıncın elde edilen toplam gaz ürün miktarına etkisi.....	119
7.15. 600°C, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH) ₂ varlığında basıncın gaz ürün bileşimine etkisi.....	119
7.16. 600°C, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH) ₂ varlığında basıncın GE, KGE ve HGE'ye etkisi.....	120
7.17. 600°C, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH) ₂ varlığında basıncın alt ısıl değere etkisi.....	121
7.18. 270 bar, 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH) ₂ varlığında sürenin (20-60 dk) elde edilen gaz, sıvı ve katı ürün dağılımına etkisi.....	122
7.19. 270 bar, 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH) ₂ varlığında sürenin (20-60 dk) elde edilen gaz miktarına etkisi	122
7.20. 270 bar, 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH) ₂ varlığında sürenin gaz ürün bileşimine etkisi	123
7.21. 270 bar, 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH) ₂ varlığında sürenin GE, KGE ve HGE'ye etkisi	124

7.22. 270 bar, 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH) ₂ varlığında farklı sürelerde elde edilen gaz karışımının alt ısı değeri	125
7.23. 270 bar, 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında Ca(OH) ₂ miktarının gaz, sıvı ve katı ürün dağılımına etkisi	126
7.24. 270 bar, 600°C, 30 dk ve %2,5 besleme oranında Ca(OH) ₂ oranının elde edilen gaz miktarına etkisi	127
7.25. 270 bar, 600°C, 30 dk ve %2,5 besleme oranında Ca(OH) ₂ oranının gaz ürün bileşimine etkisi	127
7.26. 270 bar, 600°C, 30 dk ve %2,5 besleme oranında Ca(OH) ₂ oranının GE, KGE ve HGE'ye etkisi	128
7.27. 270bar, 600°C, 30 dk, %2,5 besleme oranı ve farklı Ca(OH) ₂ oranında elde edilen gaz karışımının alt ısı değeri	129
7.28. 270 bar, 400°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında Ca(OH) ₂ miktarının gaz ürün bileşimine etkisi	129
7.29. 270 bar, 400°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında Ca(OH) ₂ miktarının gaz miktarına etkisi	130
7.30. 270 bar, 600°C, 30 dk ve %20 Ca(OH) ₂ varlığında biyokütle oranının gaz, sıvı ve katı ürün miktarına etkisi	131
7.31. 270 bar, 600°C, 30 dk ve %20 Ca(OH) ₂ varlığında biyokütle oranın gaz karışım miktarına etkisi.....	132
7.32. 270 bar, 600°C, 30 dk ve %20 Ca(OH) ₂ varlığında biyokütle oranın gaz ürün bileşimine etkisi	132
7.33. 270 bar, 600°C, 30dk ve %20 Ca(OH) ₂ varlığında biyokütle oranının GE, KGE ve HGE'ye etkisi.....	133
7.34. 270 bar, 600°C, 30dk ve %20 Ca(OH) ₂ varlığında biyokütle oranının elde edilen gaz karışımının alt ısı değerine etkisi	134
7.35. Faktör etkileşimlerinin H ₂ verimine etkisi.....	139
7.36. Yanıt yüzey alanı	139
7.37. 270 bar, 30 dk ve %30 CaCO ₃ varlığında sıcaklığın gaz, suda çözünen, DMC'de çözünen ve katı ürün miktarına etkisi	147
7.38. Sıcaklık ve H ₂ O:CO molar oranının fonksiyonu olarak CO dönüşümü.....	149

7.39. 400°C, 3:1 H ₂ O:CO molar oranında sürenin gaz ürün bileşimine etkisi.....	150
7.40. CO dönüşümünün süre ve sıcaklıkla değişimi	150
7.41. Farklı H ₂ O:CO molar oranında teorik ve deneysel CO denge dönüşümlerinin kıyaslanması	151
7.42. %0,4 Ru/C, 400°C, 3:1 H ₂ O:CO molar oranında sürenin gaz ürün bileşimine etkisi	152
7.43. Ru/C varlığında CO dönüşümünün süre ve sıcaklıkla değişimi.....	153
7.44. Arrhenius grafiği.....	155
7.45. 350°C, 5 dk ve 3:1 H ₂ O:CO molar oranında gerçekleştirilen SGYR'na katalizör miktarının etkisi	156
7.46. 350°C, 5 dk ve %0,4 Ru/C varlığında H ₂ O:CO molar oranı ve sürenin SGYR'na etkisi	157
7.47. Katının XRD analiz sonucu; CaCO ₃	159
7.48. Reaksiyon öncesi Ru/C'un SEM görüntüsü.....	160
7.49. Reaksiyon sonrasında Ru/C'un SEM görüntüsü.....	161
8.1. Patates atığının H/C ve O/C oranlarına bağlı olarak diğer yakıtlara kıyaslanması	162
8.2. Ca(OH) ₂ varlığında gerçekleştirilen gazlaştırmada uygun reaksiyon parametreleri.....	165
8.3. Reaksiyon basamakları	169
8.4. Katalizörsüz ve katalizörlü yürüyen SGYR'nunda CH ₄ 'ın davranışı.....	170

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1. Amiloz ve amilopektinin yapısal olarak karşılaştırılması	28
3.2. Patatesin tipik kısa analiz sonuçları	30
3.3. Patatesin tipik kimyasal bileşimi	31
4.1. Hidrojenin bazı fiziksel özellikleri	34
4.2. Doğalgazdan H ₂ üretiminde kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması.....	38
5.1. DCM’de çözünen sıvı ürün bileşimine sıcaklığın etkisi.....	43
5.2. DCM’de çözünen sıvı ürünün sınıflandırılması	44
5.3. Suyun fizikokimyasal özellikleri	47
5.4. Metallerin kritik altı ve süperkritik sıcaklıklarda korozyon dirençleri.....	50
5.5. Su-gaz yer değiştirme reaksiyonunda reaksiyon hız ifadesinin belirlenmesine ait literatür bilgileri	57
5.6. Biyokütlenin süperkritik su ortamında gazlaştırılması ile ilgili yapılan çalışmalar	66
6.1. Deneysel çalışma koşulları	76
6.2. Su gaz yer değiştirme reaksiyonu için deneysel çalışma koşulları.....	81
6.3. Su gaz yer değiştirme reaksiyonu için hız ifadeleri.....	88
6.4. µ-GC koşulları	90
6.5. Suda çözünen sıvı ürünün GC-MS analiz koşulları.....	91
6.6. DCM’de çözünen sıvı ürünün GC-MS analiz koşulları	91
7.1. Biyokütlenin elementel analiz sonuçları.....	95
7.2. Biyokütlenin ağır metal içeriği	95
7.3. Biyokütlenin kimyasal bileşimi	96
7.4. 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH) ₂ varlığında farklı sıcaklıklarda (400 ve 600°C) elde edilen suda çözünen sıvı ürünün kompozisyonu	104
7.5. 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH) ₂ varlığında sıcaklığın DCM’de çözünen sıvı ürün kompozisyonuna etkisi	108
7.6. Farklı katalizör/hızlandırıcı türlerinin elde edilen gaz ürün bileşimine etkisi.....	135

7.7. Farklı katalizör/hızlandırıcı türlerinin elde edilen gaz karışımının alt ısıl değerine etkisi	135
7.8. Plackett-Burman deney tasarım parametreleri.....	136
7.9. Bağımsız değişkenlerin istatistiksel kombinasyonu ve yanıtları	137
7.10. Hidrojen verimi için tahmini etki ve katsayılar	137
7.11. Deney tasarımına bağlı varyans analizi sonuçları	138
7.12. %30 CaCO ₃ varlığında farklı sıcaklıkta (400-600°C) suda çözünen sıvı ürünün kompozisyonu	141
7.13. %30 CaCO ₃ varlığında sıcaklığın fonksiyonu olarak DCM'de çözünen sıvı ürünün kompozisyonu	142
7.14. 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH) ₂ varlığında farklı sıcaklıklarda (400-600°C) elde edilen gaz, sıvı ve katının karbon içeriği.....	148
7.15. 270 bar, 30 dk, %1,75 biyokütle oranı ve %30 CaCO ₃ varlığında farklı sıcaklıklarda (400-600°C) elde edilen gaz, sıvı ve katının karbon içeriği.....	148
7.16. Model parametrelerinin tahmini değerleri ve R ² değeri	154
7.17. %0,4 Ru/C varlığında Ca(OH) ₂ ilavesinin H ₂ miktarı ve CO dönüşümüne etkisi	158
7.18. 350°C, 5 dk ve 6:1 H ₂ O:CO molar oranında Ca(OH) ₂ miktarının SGYR'na etkisi	158
7.19. 350°C, 5 dk, 6:1 H ₂ O:CO molar oranında Ru/C'un yeniden kullanılabilirliği	161
8.1. Reaksiyon parametrelerine bağlı olarak elde edilen H ₂ miktarının literatürle karşılaştırılması	167
8.2. SGYR'nda CO dönüşümü ve H ₂ miktarının literatürle karşılaştırılması.....	172

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

BR	Buhar reforming
DCM	Diklorometan
EG	Etilen glikol
FT	Fischer-Tropsch
FTIR	Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometresi
GC-MS	Gaz kromatografi kütle spektrometresi
GE	Gazlaştırma etkinliği
GSA	Gaz-sıvı ayırıcı
HES	Hidroelektrik santralleri
HGE	Hidrojen gazlaştırma etkinliği
HHV	Üst ısıl değer
HMF	5-hidroksimetilfurfural
İDO	İkinci derece oksijenat
KD	Kütle değişimi
KGE	Karbon gazlaştırma etkinliği
KO	Kısmi oksidasyon
LH	Langmuir-Hinshelwood
LHV	Alt ısıl değer, MJ/Nm ³
MTEP	Milyon ton eşdeğer petrol
OR	Ototermal reforming
PAH	Polisiklik aromatik hidrokarbon
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
SGYR	Su gaz yer değiştirme reaksiyonu
SKS	Süperkritik su
SKSG	Süperkritik su gazlaştırma
SR	Serbest radikal
XRD	X-Işınları difraktometresi
μ-GC	Mikro gaz kromatografi

Simgeler

A	Frekans faktörü
C_B	DCM'de çözünen sıvı ürünün karbon miktarı, g
C_d	Karbon dengesi, %
C_G	Gaz ürününün karbon miktarı, g
C_K	Katı ürünün karbon miktarı, g
C_S	Suda çözünen sıvı ürünün karbon miktarı, g
C_{PA}	Patates atığının karbon miktarı, g
C_v	Boş merkezlerin molar konsantrasyonu
C_t	Birim kütle başına aktif merkez sayısı
E_a	Aktivasyon enerjisi
K_{DC}	Desorpsiyon denge sabiti
K_1	CO'in adsorpsiyon basamağındaki denge sabit
k_1	CO'in ileri ayrışma adsorpsiyon hız sabiti
K_2	H ₂ 'nin adsorpsiyon basamağındaki denge sabit
k_2	H ₂ 'nin ileri ayrışma adsorpsiyon hız sabiti
K_w	iyon ürünü
P_{CO}	CO'in gaz karışımı içerisindeki kısmi basıncı
P_{H_2}	Gaz karışımında H ₂ kısmi basıncı
$-r_{CO}$	CO'in harcanma hızı
R	Gaz sabiti
T	Sıcaklık, K
Y	Cevap
θ_s	Boş alan fraksiyonu

1. GİRİŞ

Enerji ihtiyacının artmasının yanı sıra fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması ve çevresel sorunlar ile ilgili kaygılar nedeniyle hidrojen gibi dünya ekonomisini güçlendirecek sürdürülebilir ve alternatif temiz enerji kaynaklarının geliştirilmesi önem kazanmaktadır. Hidrojen; umut verici ve temiz enerji taşıyıcısı olup fosil yakıtlar, su ve biyokütle gibi yenilenemeyen ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilmektedir (Inayat ve ark. 2009; Chukwu 2008; Voll ve ark. 2009; Guo ve ark. 2007; Gupta 2009).

Enerji üretiminde hammadde olarak biyokütle kullanıldığında CO₂ emisyonu sıfırdır. Bu durum karbondioksit formundaki karbon ve biyokütlenin büyümesi sırasında enerjinin fotosentez ile depolanmasından kaynaklanır (Guo ve ark. 2007). Fosil yakıtların yerine enerji ihtiyacını karşılamak için tarım ve endüstriyel atık gibi alternatif ve yenilenebilir kaynaklardan enerji eldesi önem kazanmaya başlamıştır (Sricharoenchaikul 2009).

Önemli enerji kaynaklarından biri olan biyokütle günümüzde dünya enerji arzının %10-14'ünü karşılamaktadır (Guo ve ar. 2007; Lu ve ark. 2006). Yüksek nem içeriği ve düşük enerji yoğunluğu nedeniyle biyokütlenin yanma yoluyla etkin şekilde değerlendirilmesi mümkün olmayıp hidrojen gibi bir yakıtı dönüştürülmesi ile temiz ve yüksek verimli enerji elde edilebilmektedir (Basu ve ark. 2009). Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi termo-kimyasal veya biyo-kimyasal/biyolojik proseslerin kullanılmasıyla gerçekleştirilir. Biyokütlenin termo-kimyasal gazlaştırılması yakıt gazının üretiminde ekonomik (maliyet etkinliği olan) bir prosesdir. Bunun yanı sıra fazla miktarda su içeriğine sahip olan nemli biyokütlenin klasik gazlaştırma proseslerinde kullanımı yüksek kurutma maliyetine neden olmaktadır. Süperkritik su gazlaştırma (SKSG) işleminde yüksek kurutma maliyetinin önüne geçilmiş olduğundan son zamanlarda dikkatleri üzerine çeken bir prosestir. Biyokütlenin süperkritik su ortamında gazlaştırılmasında kurutma basamağına ihtiyaç duyulmamasının yanı sıra yüksek gazlaştırma etkinliği ve hidrojen mol kesrinin fazla olması gibi birçok avantaja sahiptir (Lu ve ark. 2006; Hao ve ark. 2005).

Biyokütlenin süperkritik su ortamında gazlaştırılması ile ilgili yapılmış birçok çalışmanın literatürde mevcut olmasına rağmen, ülkemizde patates atığı ile yapılmış detaylı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmanın ülke ekonomisine katkısı düşünülecek olursa; 2014 yılında ülkemizde 4.166.000 ton patates üretiminden 2.083.000 ton atık açığa çıkmıştır (Anonim 2015a; Anonim 2015b). Patates ürünleri fabrikalarının sayısının artmasına ağırlık olarak atık miktarı da artmakta ve genellikle gübre olarak veya yakılarak bertaraf edilmektedir. Patates atığının H₂ üretiminde değerlendirilmesi ile ülkemizin enerji açığının kayda değer ölçüde azaltacağı düşünülmektedir.

Bu kapsamda, cips fabrikası patates atığının süperkritik su ortamında gazlaştırılmasında sıcaklık, basınç, süre, hızlandırıcı/katalizör çeşidi (Ca(OH)₂, CaCO₃, Ru/C) ve hızlandırıcı oranı gibi parametrelerin gaz (özellikle H₂), sıvı ve katı ürün verimine etkisi araştırılmıştır. Maksimum H₂ verimi için uygun reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Ayrıca biyokütlenin süperkritik su gazlaştırma işleminde H₂ miktarını arttıran önemli reaksiyonlardan biri su gaz yer değiştirme reaksiyonu olup sıcaklık, süre, H₂O:CO molar oranı, katalizör (Ru/C) miktarı ve hızlandırıcı (Ca(OH)₂) varlığının CO dönüşümü ve H₂ miktarına etkisi incelenmiştir. Su gaz yer değiştirme reaksiyonunun kinetiği ve reaksiyon mekanizması tespit edilmiştir.

2. ENERJİ

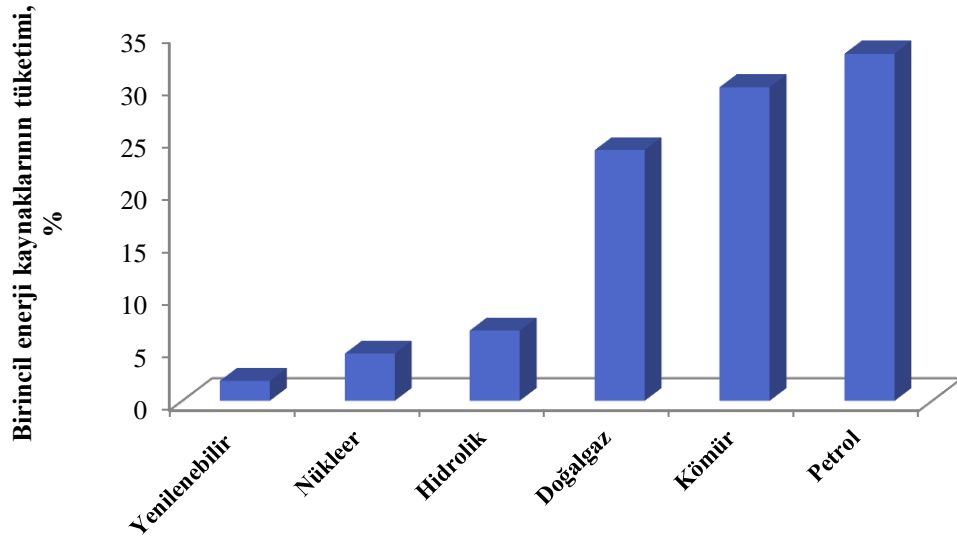
Enerji, içinde bulunduğumuz yüzyıldaki en önemli kavramlardan biri olup ülkenin ekonomik ve sosyal kalkınma potansiyelini yansıtan temel göstergelerdendir (Koç ve Şenel 2013).

Hızlı büyüme, kalkınma ve kentleşmenin sağlanabilmesi için enerjinin uygun fiyatla, kesintisiz ve yeterli miktarda karşılanabilmesi son derece önemlidir (Demir 2013). Günümüzde, var olan enerji kaynaklarının çeşitlendirilerek akılcı yöntemlerle kullanıma sunulması enerji politikalarının temelini oluşturmaktadır (Tutar ve Eren 2011). Enerji arzındaki muhtemel yetersizliklerin aşılabilmesi ve olumsuz çevresel etkilerinin sınırlandırılabilmesi için bu alandaki araştırmalara önem verilmelidir (MKD 2011; Bayraç 2009). Enerji kaynaklarının kıtlığı ve fosil yakıt rezervlerinin giderek azalmasının yanı sıra, küresel ısınma sonucu oluşan sera etkisi ve iklim değişiklikleri, gelecek nesillerin de çıkarlarını gözetken, ulusal ve uluslararası düzeyde enerji politikalarının üretilmesini gerektirmektedir (Bayraç 2009).

2.1. Dünyanın Enerji Profili

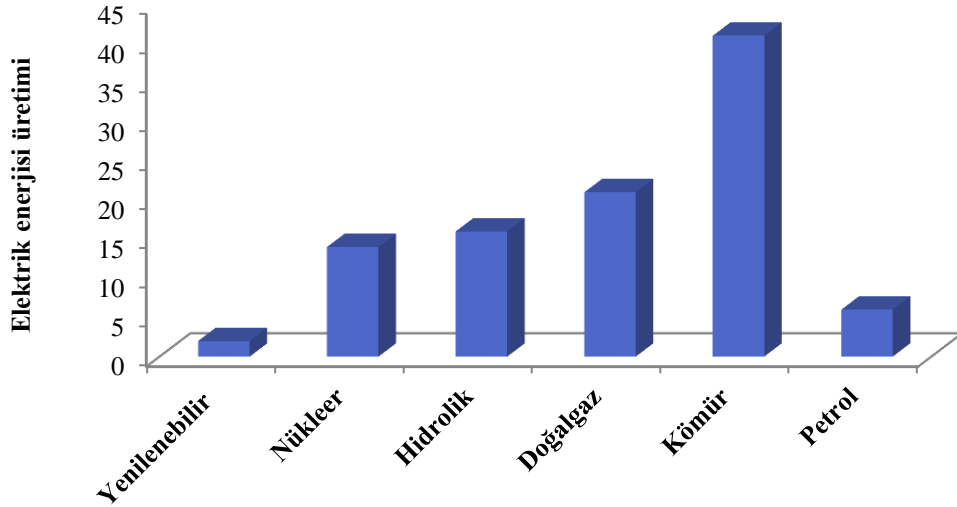
Son yıllarda hızlı sanayileşme, nüfus artışı, kentleşme ve yaşam standartlarının yükselmesi gibi etkenler enerji kullanımını arttırarak kaynakların hızla tükenmesine yol açmıştır. Dünyada enerji tüketim miktarı son 100 yılda yaklaşık 17 kat artmıştır (Karayılmazlar ve ark. 2011). Kullanılan enerjinin çoğu birincil kaynaklardan (kömür, petrol, doğalgaz, v.s.) elde edilmekte olup 2011 yılı verilerine göre dünyada 12,5 milyar TEP (ton eşdeğer petrol) enerji tüketimi gerçekleşmiştir.

2012 yılına ait dünya birincil enerji kullanımı Şekil 2.1'de verilmektedir (Anonim 2013a).



Şekil 2.1. 2012 yılı dünya birincil enerji kaynaklarının tüketimi (Anonim 2013a)

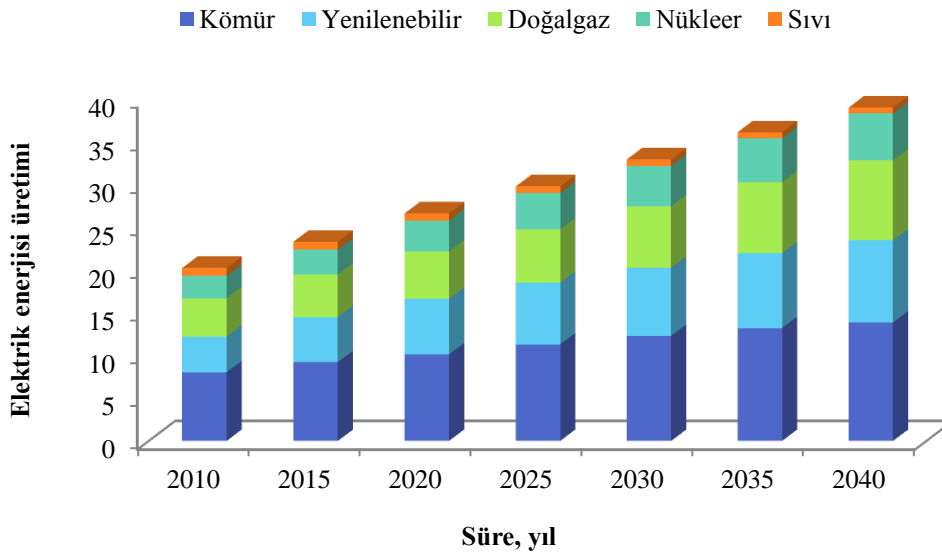
Birincil enerji kaynaklarının kullanımında sırasıyla petrol, kömür ve doğalgaz en büyük paya sahiptir (Şekil 2.1). Dünyada 2011 yılı elektrik enerjisi üretiminde kullanılan birincil enerji kaynaklarının dağılımı Şekil 2.2’de verilmektedir (Koç ve Şenel 2013).



Şekil 2.2. Dünyada 2011 yılı birincil enerjiden elektrik enerjisi üretimi (Koç ve Şenel 2013)

Elektrik enerjisi üretiminde kullanılan birincil enerji kaynaklarının dağılımında ilk sırayı kömür alırken bunu doğalgaz ve hidrolik takip etmektedir (Şekil 2.2). Son yıllarda dünya çapında elektrik üretiminde kullanılan birincil yakıtlar değişiklik göstermektedir. Nükleer enerji ve doğalgazın kullanımı sırasıyla 1970-1980'li ve 1980-2000'li yıllarda hızlı artmasına rağmen elektrik üretiminde kömürün kullanımı halen yaygın olarak devam etmektedir. Petrol fiyatlarındaki hızlı artış nedeniyle 1970'lerden bu yana petrolün elektrik üretiminde kullanımı azalmıştır.

Uluslararası Enerji Konseyi 2013 verilerine göre 2010-2040 yılları arasında elektrik üretiminde kullanılacak kaynaklar ve dağılımı Şekil 2.3'de verilmektedir (Anonim 2013b).



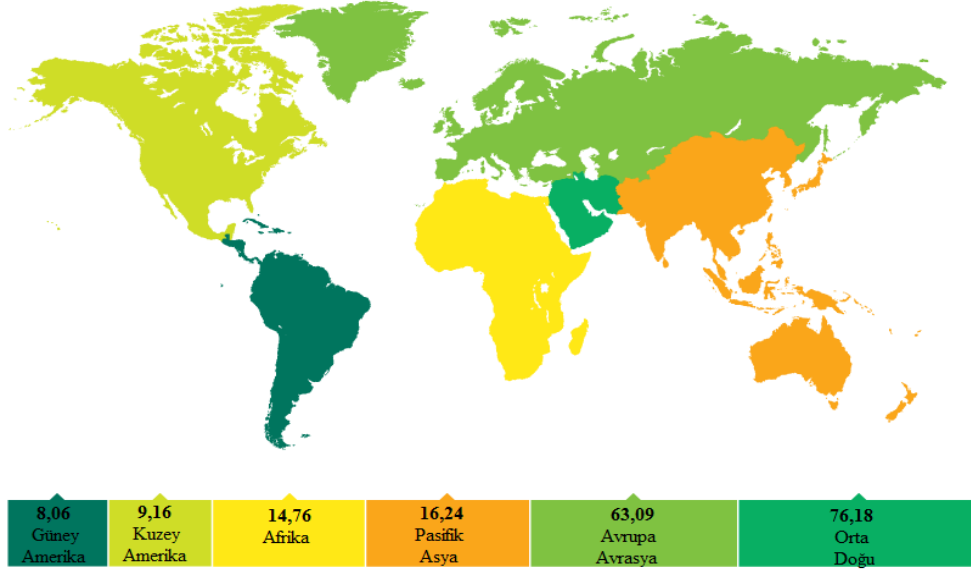
Şekil 2.3. Dünya elektrik enerjisi üretiminde kullanılan birincil enerji kaynakları (Anonim 2013b)

2010-2040 yılları arasında ortalama %2,8'lik artışla elektrik üretiminde en hızlı büyüyen kaynak yenilenebilir enerji kaynaklarıdır (Şekil 2.3).

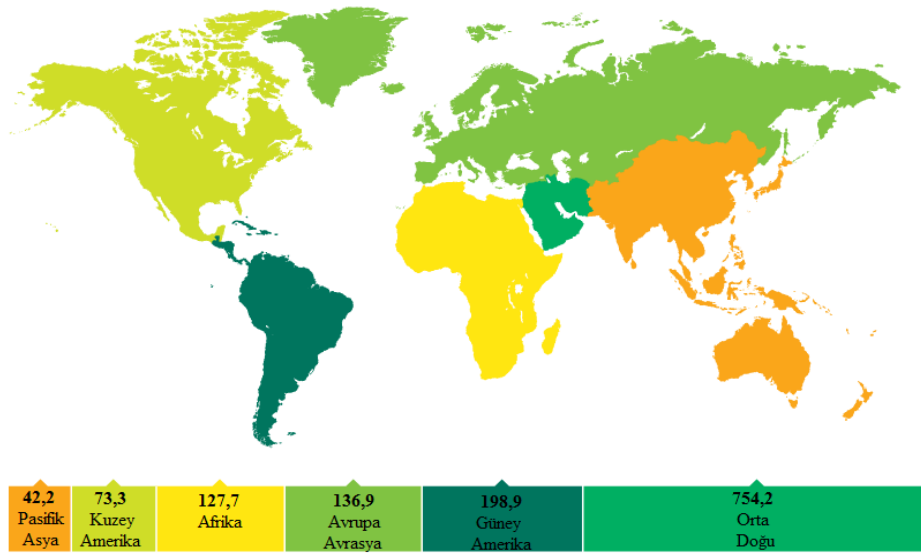
2.1.1. Dünya Doğalgaz ve Petrol Rezervleri

Gaz rezervleri öncelikli olarak Orta Doğu, Rusya Federasyonu ve Bağımsız Devletler Topluluğu ülkelerinde bulunmaktayken petrol rezervleri Orta Doğu, Kuzey Afrika ve Hazar gibi politik olarak istikrarsız bölgelerde

yoğunlaşmıştır. Şekil 2.4 ve 2.5’de sırasıyla dünyadaki kanıtlanmış doğalgaz ve petrol rezervleri verilmektedir.



Şekil 2.4. Dünya’deki kanıtlanmış doğalgaz rezervleri (trilyon m³)



Şekil 2.5. Dünya’deki kanıtlanmış petrol rezervleri (bin milyon varil)

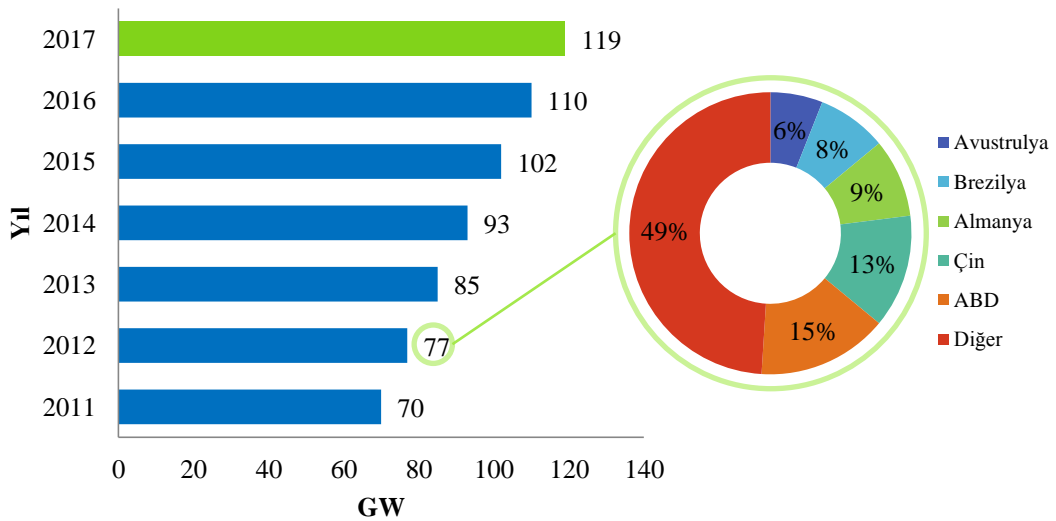
Şekil 2.4 ve 2.5’de görüldüğü gibi doğalgaz ve petrol rezervleri açısından asıl sorun bu kaynakların dünyanın belli coğrafyalarında kümelenmiş olmasından

kaynaklanmaktadır. Enerji kaynaklarının eşit olmayan dağılımı yalnızca rezervler açısından değil, tüketim miktarları açısından da geçerlidir (Pamir 2003; Kaya 2012).

2.1.2. Dünya Biyokütle Kaynakları

Küresel enerji politikalarına yön veren anlayış; enerji arzının güvenliğinin sağlanması, kaynakların çeşitlendirilmesi, rekabet koşullarının hüküm sürmesi, en kaliteli ve en düşük maliyetli enerjinin tüketicinin kullanımına sunulabilmesini içermektedir (Kaya 2012). Bütün bunların sonucu olarak, enerji açığını karşılamak için dünyada biyokütle çalışmalarına hız verilmiştir (Karayılmazlar ve ark. 2011).

2012 yılında biyokütle kaynaklarına dayalı elektrik üretim tesislerinin toplam gücü 2011 yılına kıyasla %10 büyüyerek 77 GW'a ulaşmıştır. Dünyada biyokütleden enerji üreten beş ülkenin Amerika Birleşik Devletleri, Çin, Almanya, Brezilya ve Avusturya olduğu belirlenmiştir. 2012-2017 yılları arasında biyokütleden elde edilen toplam gücün yıllık %9 bileşik büyüme oranı ile 119 GW'a ulaşması beklenmektedir (Şekil 2.6) (Delaotti 2014).



Şekil 2.6. Biyokütleden elde edilen toplam güç (Delaotti 2014)

Dünyada 2012 yılı için biyokütle kaynaklarına dayalı elektrik üretimi 2011 yılına kıyasla %14 büyüme ile 352 TWh'a ulaşmıştır (Şekil 2.6). Elektrik üretiminde Amerika Birleşik Devletleri 67 TWh ile listenin başında yer almaktadır. ABD'yi Çin, Almanya, Brezilya ve kurulu güç listesinde bulunmayan fakat biyokütle üretiminde ilk beşe giren Japonya takip etmektedir. 2011-2017 yılları arasında biyokütle kaynaklı elektrik üretiminin yıllık bileşik büyüme oranları incelendiğinde %22 ile Çin, %9,6 ile Japonya ve %8,9 ile Brezilya'nın en fazla potansiyele sahip ülkeler olduğu gözlenmiştir.

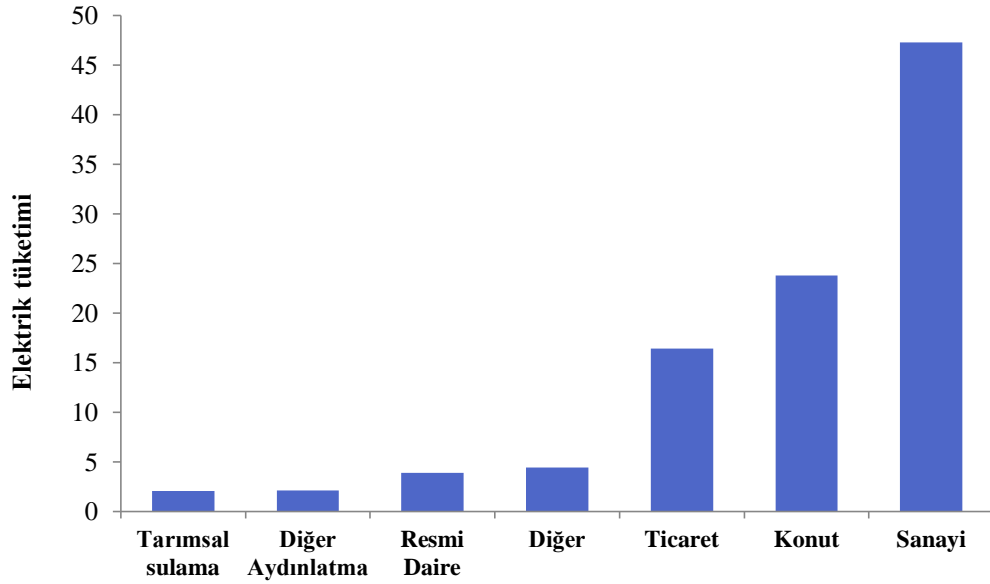
2.2. Türkiye'nin Enerji Profili

Türkiye; enerji ihtiyacının fazla olduğu Avrupa ülkeleri ile petrol ve doğalgaz rezervleri açısından büyük paya sahip olan Orta Asya/Hazar Havzası ve Orta Doğu ülkeleri arasında stratejik yere sahiptir (Bahgat 2011). Türkiye'ye yakın bölgelerin dünyanın kanıtlanmış petrol ve doğalgaz rezervlerinin %70'inden fazlasına sahip olması ve çeşitli boru hattı projelerinin geliştirilmesi Türkiye'yi önemli enerji koridoru haline getirmiştir (Anonim 2012).

Türkiye'nin 2013 yılı elektrik üretiminin %43,8'i doğalgaz, %25,4'ü kömür, %24,8'i hidrolik, %2'si sıvı yakıtlar ve %4'ü yenilenebilir kaynaklardan elde edilmiştir (Anonim 2015c).

Enerji tüketimi ve ekonomik faaliyetlerin bir sonucu olarak ortaya çıkan sera gazı emisyonları iklim değişikliğinin en önemli sebebi olarak görülmektedir. Bu çerçevede, iklim değişikliğiyle mücadelede en önemli göstergelerden biri olan kişi başına sera gazı emisyon miktarı Türkiye'de 1992 yılında 3,6 ton iken bu değer 2011 yılında 5,71 tona yükselmiştir. Bu artışın ana nedeni, ekonomik büyümenin ve enerji tüketimindeki artış hızının nüfus artış hızından fazla olmasından kaynaklanmaktadır (Anonim 2013c).

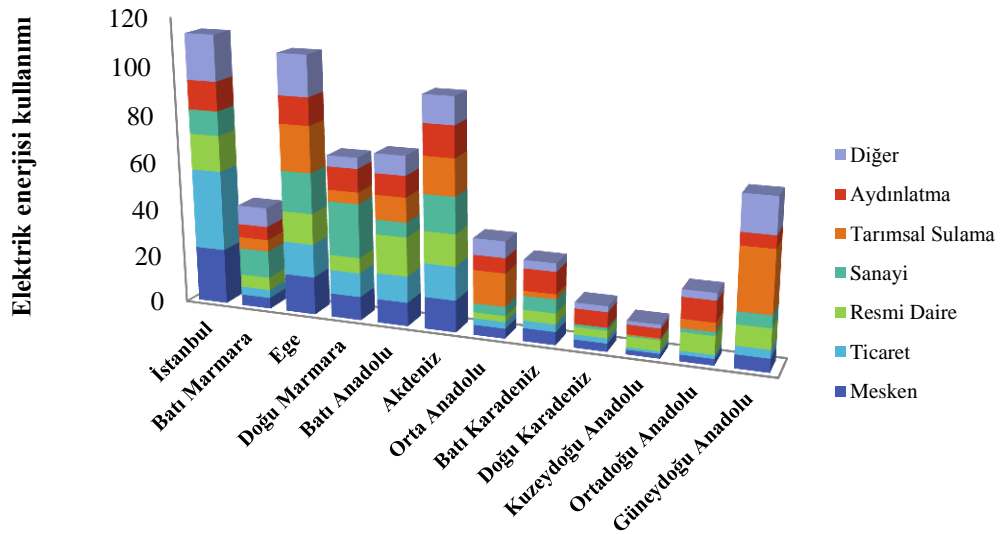
Türkiye'nin 2011 yılı elektrik tüketimi Şekil 2.7'de verilmektedir (TÜİK, 2012).



Şekil 2.7. 2011 yılı elektrik tüketimi (TÜİK, 2012)

Şekil 2.7’de görüldüğü gibi Türkiye genelinde elektriğin %47,28’i sanayi, %23,79’u konut, %16,40’ı ticarethaneler, %4,43’ü diğer alanlar, %3,91’i resmi daireler, %2,14’ü diğer aydınlatma ve %2,05’i tarımsal sulamada kullanılmıştır.

Elektrik enerjisinin 2011 yılı bölgelere göre dağılımı Şekil 2.8’de verilmektedir (TÜİK, 2012).



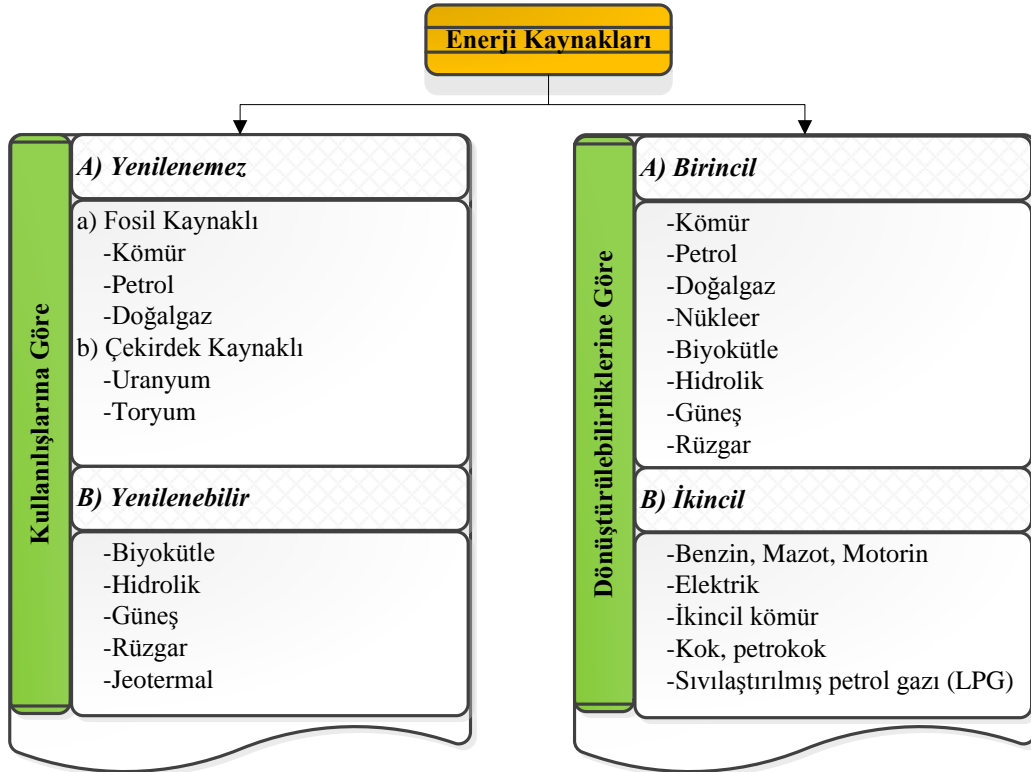
Şekil 2.8. Elektrik enerjisi kullanımının bölgesel ve sektörel değişimi (TÜİK, 2012)

Elektrik enerjisi kullanımının illere göre sektörel dağılımı incelendiğinde batıya gidildikçe ticarethanelerin ağırlığının arttığı, güney ve doğuya doğru tarımsal tüketimin yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 2.8).

Sanayileşme için ciddi anlamda enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmaktadır. Küreselleşen dünyada sürdürülebilir büyüme için kaynakların her anlamda etkin kullanımı önemli olup enerjinin fosil yakıtlar yerine yenilenebilir kaynaklardan temin edilmesi gerekmektedir (MKD 2011).

2.3. Başlıca Enerji Kaynakları

Ekonomik anlamda değişik yöntemlerle enerji eldesinde kullanılan kaynaklar, enerji kaynakları olarak adlandırılmakta ve değişik şekillerde sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.9) (Koç ve Şenel 2013).



Şekil 2.9. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması (Koç ve Şenel 2013)

Kullanışlarına göre enerji kaynakları yenilenebilir ve yenilenemez olmak üzere ikiye ayrılırken; dönüştürülebilirliklerine göre birincil ve ikincil enerji kaynakları olarak adlandırılmaktadır (Koç ve Şenel 2013).

Birincil (primer) enerji; enerjinin herhangi bir değişim ya da dönüşüme uğramamış şeklini ifade ederken ikincil (sekonder) enerji; birincil enerjinin dönüştürülmesi sonucu elde edilir.

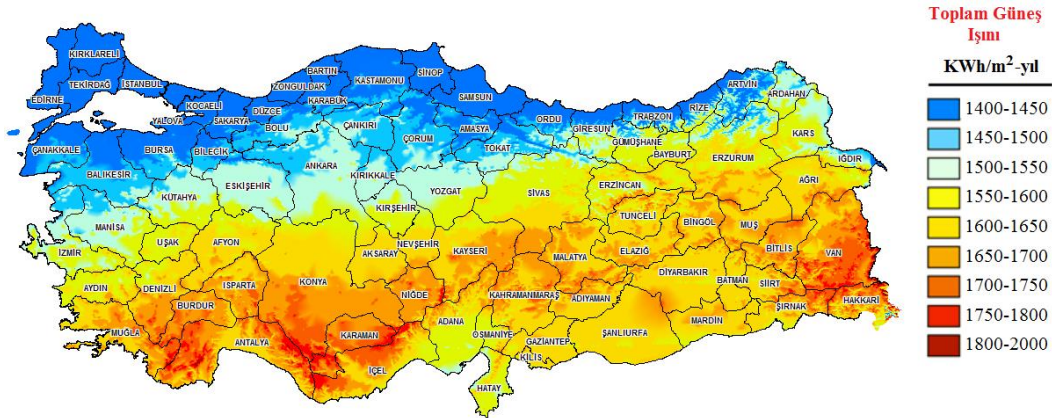
Dünya enerji ihtiyacının her geçen gün artış göstermesi ve enerji kaynaklarının bir gün biteceği gerçeği dünyanın dikkatini yenilenebilir enerji kaynaklarına çevirmiştir (Tutar ve Eren 2011). Sürekliliği nedeni ile sürdürülebilir olmasının yanında dünyanın her ülkesinde bulunabilmesi ile de büyük önem taşımaktadır (Erdoğan ve Seçgin 2008).

2.3.1. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

2.3.1.1 Güneş

Güneş, dünyamıza ve diğer gezegenlere enerji veren sonsuz denebilecek bir güce sahip tek enerji kaynağıdır (Tutar ve Eren 2011). Türkiye güneş potansiyeli açısından oldukça zengin bir ülkedir. Yıllık ortalama güneş enerjisi 1315 kWh/m^2 'dir.

Şekil 2.10'da Türkiye'nin aldığı toplam güneş ışını verilmektedir.



Şekil 2.10. Türkiye'nin aldığı toplam güneş ışını (Anonim, 2015d)

Şekil 2.10'da görüldüğü gibi Bursa-Bilecik-Eskişehir Bölgesi coğrafi konumu ülke potansiyeli ile karşılaştırıldığında orta seviyede güneş enerjisi potansiyeline sahip olup etkin olarak kullanılamamaktadır. Üç ilde en fazla güneşlenme süresi Temmuz ayında ortalama 10,7 saat olarak gözlenmiş olup en yüksek küresel radyasyon değerine ise ortalama 10,3 kWh/m²gün ile Haziran ayında ulaşılmıştır (Anonim 2015d, Anonim 2015e).

Ülkemizde çoğu kamu kuruluşlarında küçük çaplı ihtiyaçların karşılanması ve araştırma amaçlı kullanılan fotovoltaik sistemler 3,5 MW kurulu güce sahiptir (Anonim 2015f).

Güneş enerjisinin bol ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olmasının yanı sıra bazı dezavantajlara sahip olup aşağıda belirtilmektedir.

- ⊕ Birim yüzeye gelen güneş ışınlarının sürekliliği olmadığından depolama gerektirir,
- ⊕ Enerji ihtiyacının fazla olduğu kış aylarında, güneş ışınları az ve geceleri ise hiç yoktur,
- ⊕ Güneş enerjisinden faydalanan birçok tesisin yatırım maliyeti yüksektir (Demirtaş 2010).

2.3.1.2 Rüzgâr

Rüzgâr enerjisinin kaynağı güneştir. Güneş enerjisinin kara, deniz ve atmosferi eşit ısıtamamasından kaynaklanan sıcaklık ve basınç farklarına bağlı olarak rüzgâr oluşmaktadır. Rüzgâr yüksek basınç bölgesinden alçak basınç bölgesine yer değiştiren havanın dünya yüzeyine göre bağlı hareketidir (Albostan ve ark. 2008).

Türkiye'nin rüzgâr atlasına göre en çok rüzgâr alan bölgeleri Marmara, Ege ve Güney Doğu Anadolu Bölgeleri'dir (İlkılıç 2009). Ekonomik rüzgâr enerji santrali yatırımı için minimum 7m/s rüzgâr hızı ve %35 kapasite faktörü gerekmektedir (Anonim 2015d).

Türkiye'de, 2013 yılına ait rüzgâr enerjisi üretim miktarı 7.518 GWh'dir. 2013 yılı sonu itibarıyla işletmede olan rüzgâr enerji santrallerinin kurulu gücü ise 2.760 MW'dır (Anonim 2015g).

Rüzgâr santrallerinin görsel ve estetik kirliliği, gürültü oluşturması kuş ölümleri ve kuşların göç yollarını değiştirmesi, 2-3 km'lik alan içinde radyo ve televizyon alıcılarında parazit oluşturması gibi olumsuz çevre etkilerine sahiptir. Ayrıca rüzgâr santralleri kırsal bölgelere kurulduğundan arkeolojik açıdan önemli alanlara zarar verme riski taşımaktadır. Bu nedenle, santralin yapılacağı arazi üzerinde ayrıntılı arkeolojik araştırma yapılması gerektiğinden inşaat başlama süresi uzamakta ya da hiç yapılamamaktadır (YET 2012).

2.3.1.3 Jeotermal

Jeotermal enerji dünyanın alt katmanlarında bulunan ve önemli yenilenebilir enerji kaynağıdır. Jeotermal enerji magmadan gelen ısıyı kullanır. Dünyada tüketilen enerjinin sadece %0,4'ü bu yolla elde edilmektedir (Küleççi 2009; Tutar ve Eren 2011).

Türkiye'nin düşük (20-70°C) ve orta sıcaklıklı (70-150°C) sahalara sahip olması nedeniyle, başlıca değerlendirme alanları şu şekilde sıralanabilir (Küleççi 2009; Demirtaş 2010).

- ⊕ Isınma (konut, şehir, termal tesis, sera vb.),
- ⊕ Termal turizm,
- ⊕ Kimyasal madde üretimi (borik asit, amonyum bikarbonat).

Jeotermal enerji arama çalışmaları son yıllarda artmış olup 2013 yılı itibarı ile Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü tarafından bugüne kadar 576 adet, 328.711 m sondajlı arama yapılarak 227 adet saha keşfedilmiş ve doğal çıkışlar hariç, açılan kuyularda 4.900 MWt ısı enerjisi elde edilmiştir. Ülkemizde, son yıllardaki artışla turizm ve sağlık amaçlı termal tesis sayısı 350'ye ulaşmıştır. Ayrıca 2002 yılında 500 dönüm olan sera ısıtması, 2013 yılı itibarıyla 2924

dönüme; 2002 yılında 30.000 olan konut ısıtması, 2013 yılı itibariyle 89.443 konuta yükselmiştir (Anonim 2015h).

Jeotermal enerji çevre dostu kaynak olarak tanınmakla birlikte, akışkanın paslanma, çürüme ve kireçlenmeye (kabuklaşmaya) neden olması, içerdiği bor yüzünden atılacağı yüzey sularını kirletmesi, bünyesinde CO₂, H₂S ve bor gibi maddeler bulundurması, uygulamada bazı teknolojik önlemlerin alınmasını gerektirir. Ayrıca uzun mesafelere nakli sınırlıdır (YET 2012).

2.3.1.4 Hidroelektrik

Hidroelektrik santralleri (HES); suyun sahip olduğu potansiyel enerjiden faydalanarak mevcut enerjiyi türbinler vasıtasıyla mekanik enerjiye ve mekanik enerjiyi de jeneratörler yardımıyla elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir (Karakoyun ve Yumurtacı 2013). Hidroelektrik enerji santralleri içme, kullanma ya da sanayi suyu sağlamak amacıyla ırmakların önü kesilerek oluşturulan baraj göllerinde kurulmaktadır. Ülkemizdeki mevcut yağış miktarları ve akarsuların durumu göz önüne alındığında bu enerji kaynağından güvenilir olarak tam kapasite ile yararlanma oranımız ancak %65 civarındadır. Bu enerji bol yağış alan ülkelerde kolay ve ucuz maliyetle elde edilebilir (Tutar ve Eren 2011).

Hidroelektrik santrallerin ekonomik ömrü diğer tip santrallerden çok daha uzundur (yaklaşık 100-200 yıl). İşletme gideri düşük ve herhangi bir yakıt gideri yoktur. Ucuz elektrik üreterek rekabetçi elektrik piyasasının oluşmasında büyük katkıya sahiptir. İşletme kolaylığı önemli özelliklerindedir. Ayrıca hidroelektrik santrallerinin çevre ile etkileşimi incelendiğinde sera gazı, SO₂ ve partikül emisyonlarına neden olmaması gibi avantajlara sahiptir (YET 2012).

2013 yılı itibariyle, işletmede bulunan 467 adet HES ile 22.289 MW'lık kurulu güce sahip olup, toplam potansiyelin yaklaşık %34,8'si kullanılmaktadır (Anonim 2015i).

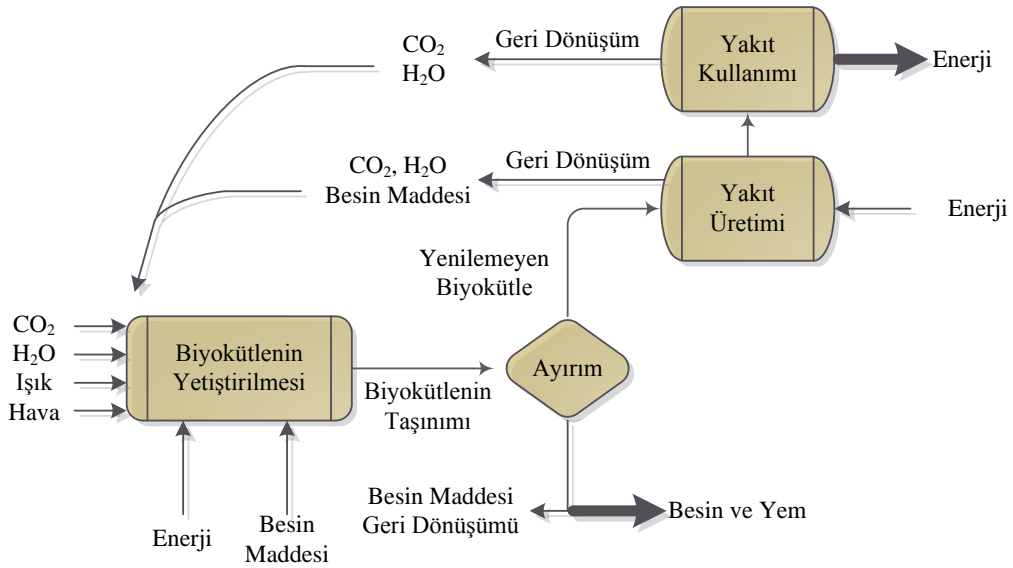
Kuruluş maliyetinin yüksek ve inşaat süresinin uzun olması, akışlarda dengesizlikler oluşturarak baraj çevresindeki bölgenin ekolojisini değiştirmesi, orman tahribatı, suyun kullanım haklarına “ipotek” koyulması sonucunda canlı

yaşamının göz ardı edilmesi ve verimli arazi sayısını azaltması gibi olumsuz yönleri bulunmaktadır (Demir 2013; Karakoyun ve Yumurtacı 2013; YET 2012).

2.3.1.5 Biyoenerji

Biyogaz, bilindiği gibi hayvansal ve bitkisel organik atıkların çürütülmesiyle oluşan metan gazıdır. Gazın depolanması, depolanan gazın arıtılması ve daha sonra oluşan metanın yakılması yoluyla enerjiye dönüştürülmesiyle biyoenerji elde edilebilmektedir. Yakılması mümkün olmayan atıklar da gübre olarak kullanılmaktadır (Tutar ve Eren 2011).

Şekil 2.11’de ideal biyokütle büyüme-üretim şeması verilmektedir.



Şekil 2.11. Entegre biyokütle üretim-dönüşüm sisteminden sürdürülebilir yakıt üretimi (Huber ve ark. 2006)

Biyo-yakıt üretiminde CO₂, H₂O, ışık ve hava sistem girdileri iken enerji ve gıda çıktılarıdır (Şekil 2.11). Karbonhidrat ekonomisi için başlıca üç teknoloji gerekli olup bunlar biyokütlenin büyümesi, biyokütlenin yakıtıya dönüştürülmesi ve elde edilen yakıtın kullanımınıdır. İdeal olarak, yüksek verimli bitkilerin kullanımının yanı sıra besin, gübre ve enerji girdisinin az olması istenmektedir.

Biyokütlenin seçimi sonuçta verim, bölgesel koşullar, ekonomi gibi parametrelere bağlıdır (Huber ve ark. 2006).

Türkiye'nin hayvansal atık potansiyeline karşılık gelen üretilebilecek biyogaz miktarının 1,5-2,0 milyon ton eşdeğer petrol (MTEP) olduğu tahmin edilmektedir (Anonim 2015j).

2.3.1.6 Hidrojen

Hidrojen doğal bir yakıt olmayıp, birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak su, fosil yakıtlar ve biyokütle gibi değişik hammaddelerden üretilen sentetik bir yakıttır. Üretimi aşamasında buhar reforming, atık gazların saflaştırılması, elektroliz, foto süreçler, termo-kimyasal ve radyoliz gibi alternatif birçok yöntem bulunmaktadır. Üretilen hidrojen boru hatları veya tankerler ile uzun mesafelere taşınabilir (Tutar ve Eren 2011).

2.4. Yakıtların Genel Özellikleri

Türü ve menşesine bakılmaksızın belirli bir gruba ait yakıtlar benzer davranış gösterirler. Grubun bilinen biyokütle özelliklerinden yararlanılarak dönüşüm potansiyeli anlaşılabilir.

Yakıtların kimyasal bileşimine bağlı olarak üç farklı şekilde sınıflandırılabilir.

2.4.1. Atomik Oran

Atomik orana bağlı olarak sınıflandırma yakıtın ısı değeri anlaşılmasına yardımcı olur. Hidrojen:karbon oranı (H/C) arttığında yakıtın etkin ısı değeri düşer. Biyokütlenin geniş bir aralığı için H/C oranı O/C oranının fonksiyonu olarak ifade edilebilir.

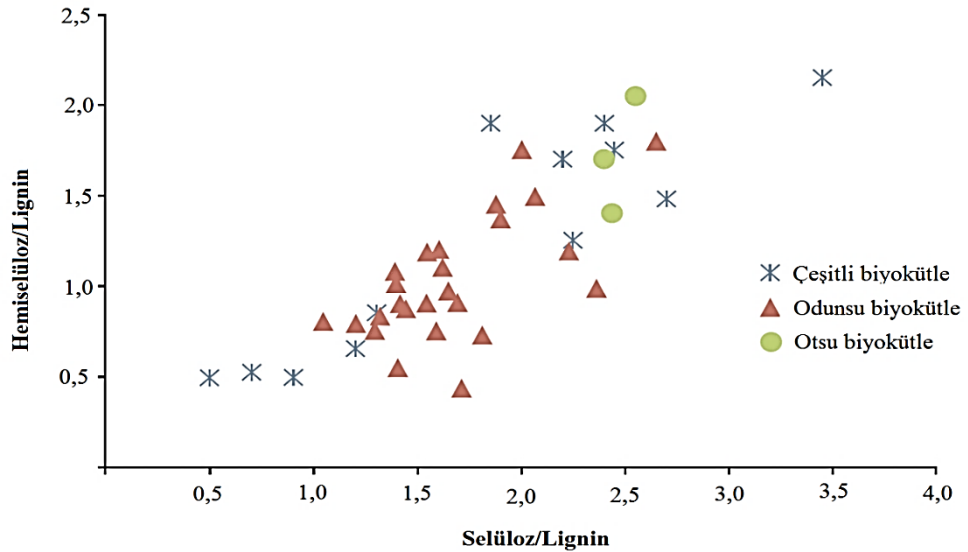
$$\left[\frac{H}{C} \right] = 1,4125 \left[\frac{O}{C} \right] + 0,5004 \quad (2.1)$$

Yaprak gibi taze bitkisel biyokütlenin ısı değeri çok düşüktür. Bunun nedeni yüksek H/C ve O/C oranından kaynaklanmaktadır. Yakıtın atomik oranları jeolojik yaş arttıkça azalır. Örneğin antrasit milyonlarca yıl içinde jeolojik olarak oluşmuş yüksek ısı değere sahip fosil yakıttır. Düşük H/C oranına sahip olan antrasitin ısı değeri yüksek olmasına rağmen CO₂ emisyonu çok yüksektir.

Tüm hidrokarbon yakıtları arasında oksijen içeriği en yüksek olan materyal biyokütledir. Oksijen ısı değere yararlı bir katkı sağlamayıp biyokütlenin sıvı yakıtlara dönüşmesini zorlaştırır. Biyokütlenin yüksek oksijen ve hidrojen içeriğine bağlı olarak sırasıyla yüksek uçucuk ve sıvı verimine neden olur. Oksijenin bir kısmı biyokütlenin içerdiği hidrojeni tüketerek su eldesine neden olur ve dolayısıyla yüksek H/C oranının yüksek olmasına bağlı olarak gaz verimi yüksek olmamaktadır (Basu 2013).

2.4.2. Lignoselülozik Bileşenlerin Kısmi Oranı

Biyokütle, içerdiği selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriğine bağlı olarak sınıflandırılır. Hemiselüloz/lignin oranına karşı selüloz/lignin oranı Şekil 2.12’de verilmektedir.



Şekil 2.12. Biyokütlenin bileşen oranlarına göre sınıflandırılması (Basu 2013)

Tipik bir biyokütle için selüloz/lignin oranı <0,5'den <2,7'ye arttığında hemiselüloz/lignin oranı 0,5'den 2,0'ye artmaktadır (Basu 2013).

2.4.3. Tutuşma Noktası

Ayrı bir ateşleme kaynağı olmaksızın kendi kendisini besleyen yanmayı başlatmak için hava içerisindeki bir yakıtın ulaşması gereken minimum sıcaklıktır (Basu 2013).

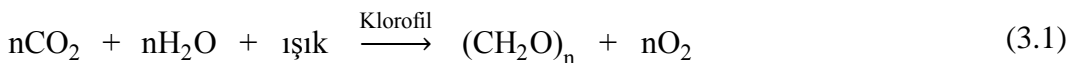
3. BİYOKÜTLE

Biyokütle 100 yıldan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitki, hayvan atıkları, gıda endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik maddeler için kullanılan bir terim olup kimyasal üretiminde alternatif bir kaynaktır (Akdağ 2007; Resende 2009). Yenilenebilir olması, her yerde yetiştirilebilmesi ve özellikle kırsal alanlar için sosyo-ekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeniyle önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir (Topal ve Arslan 2008).

Kömür, petrol ve doğalgazın ardından dördüncü büyük enerji kaynağı olan biyokütlenin yakıt olarak değerlendirilmesinde üç ana etken bulunmaktadır. Birincisi; karbon-nötr yenilenebilir kaynak olup sürdürülebilir biyoenerji üretiminde geliştirilebilir. İkinci olarak; çevre dostu olmasından kaynaklanmaktadır. Sera gazı emisyonuna katkıda bulunmaz ve fosil yakıtların yerine geçmesiyle NO_x ve SO_x miktarını azaltır. Üçüncü olarak; fosil yakıt fiyatlarının dalgalanmasına karşın ekonomik potansiyele sahiptir. Biyokütle kaynaklarının tüm dünyada dağılımı nedeniyle biyo-temelli ekonominin gelişimi ve aynı zamanda enerji güvenliği gibi fırsatları yaratmaktadır (Kumar 2013).

3.1. Biyokütle İçeriği

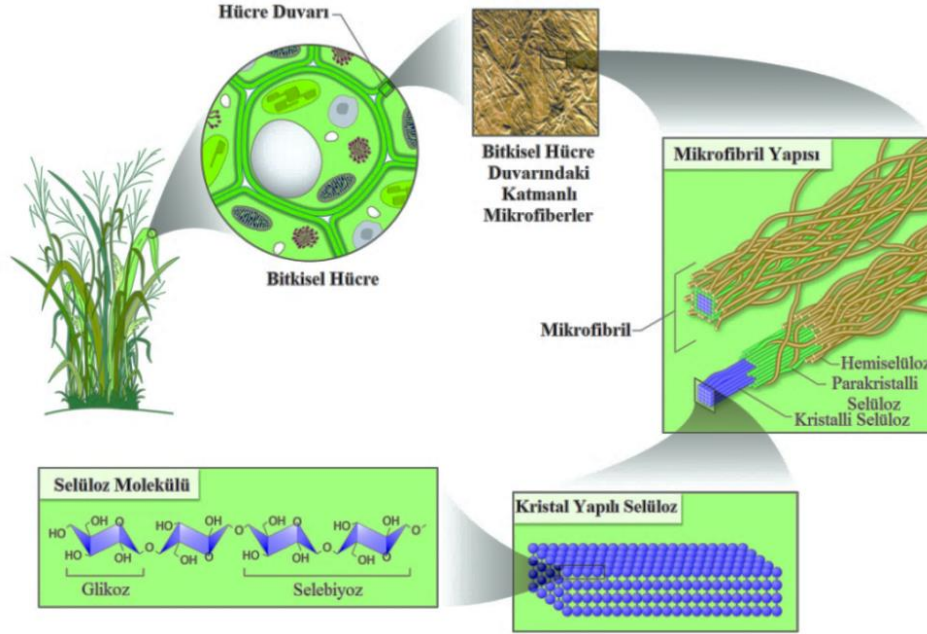
Bitkiler güneş enerjisini kullanarak, karbondioksit ve suyun reaksiyonu sonucunda şeker bloğu ((CH₂O)_n) ve oksijen oluşmaktadır (3.1). Şeker polimerik yapı olan selüloz, nişasta veya hemiselüloz formunda depolanır. Birçok biyokütlenin ağırlıkça %75'i şeker polimeridir (Huber ve ark. 2006).



Biyokütle enerjisi; hammaddenin biyoyakıt dönüştürülmesi veya doğrudan yanmasıyla elde edilir (Roberts 2008). Biyoyakıt eldesinde ilk basamak ucuz ve bol biyokütlenin temin edilmesidir. Biyokütle olarak atıklar (tarımsal ve kentsel),

enerji bitkileri (mısır, buğday gibi nişasta ve odunsu bitkiler) ile sucul bitkiler (yosun) seçilebilir (Huber ve ark. 2006).

Bitkisel hücre duvarı çeşitli polisakkaritlerden oluşmaktadır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Bitkisel hücre duvarının yapısal düzeni (Quiroz-Cantañeda ve Folch-Mallol 2013)

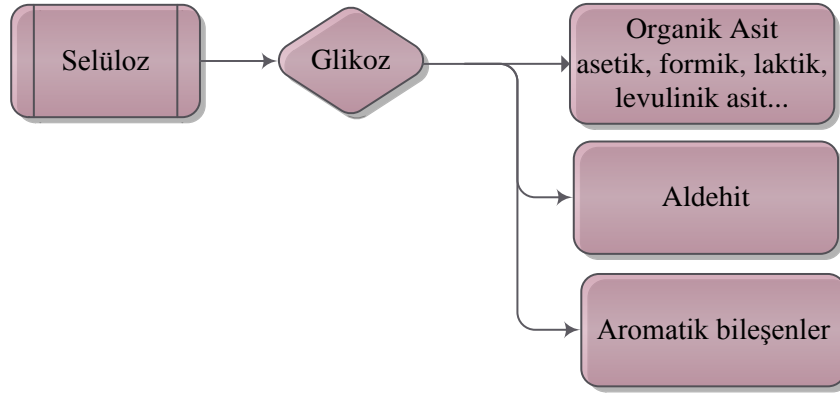
Bitkisel biyokütle %40-45 selüloz, %25-35 hemiselüloz, %15-30 lignin ve %10'a kadar diğer bileşenleri içerir (Wahyudiono 2008). Tahıl, patates ve monyak ise yaklaşık olarak %50 nişasta içeriğine sahiptir (Resende 2009).

3.1.1. Selüloz

Biyopolimer olan selüloz; D-glikozun β -glikozidik bağlarla bağlanmasıyla oluşmuş bir polisakkarit olup molekül formülü $(C_6H_{12}O_6)_n$ 'dir.

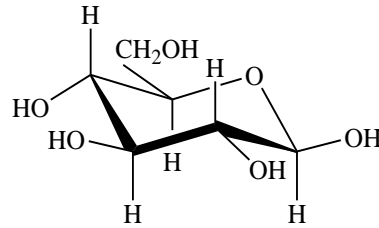
Selüloz güçlü molekül içi ve arası hidrojen bağlarından oluşmuştur. Düzenli yapısı nedeniyle yüksek derecede kristal yapıya sahiptir. Suda çözünmeyip enzimlere karşı dirençlidir. Ancak suyun kritik altı koşullarında hızlı çözünerek hidrolize olur (Toor ve ark. 2011).

Selülozun parçalanma ürünleri Şekil 3.2'de verilmektedir.



Şekil 3.2. Selülozun parçalanma ürünleri

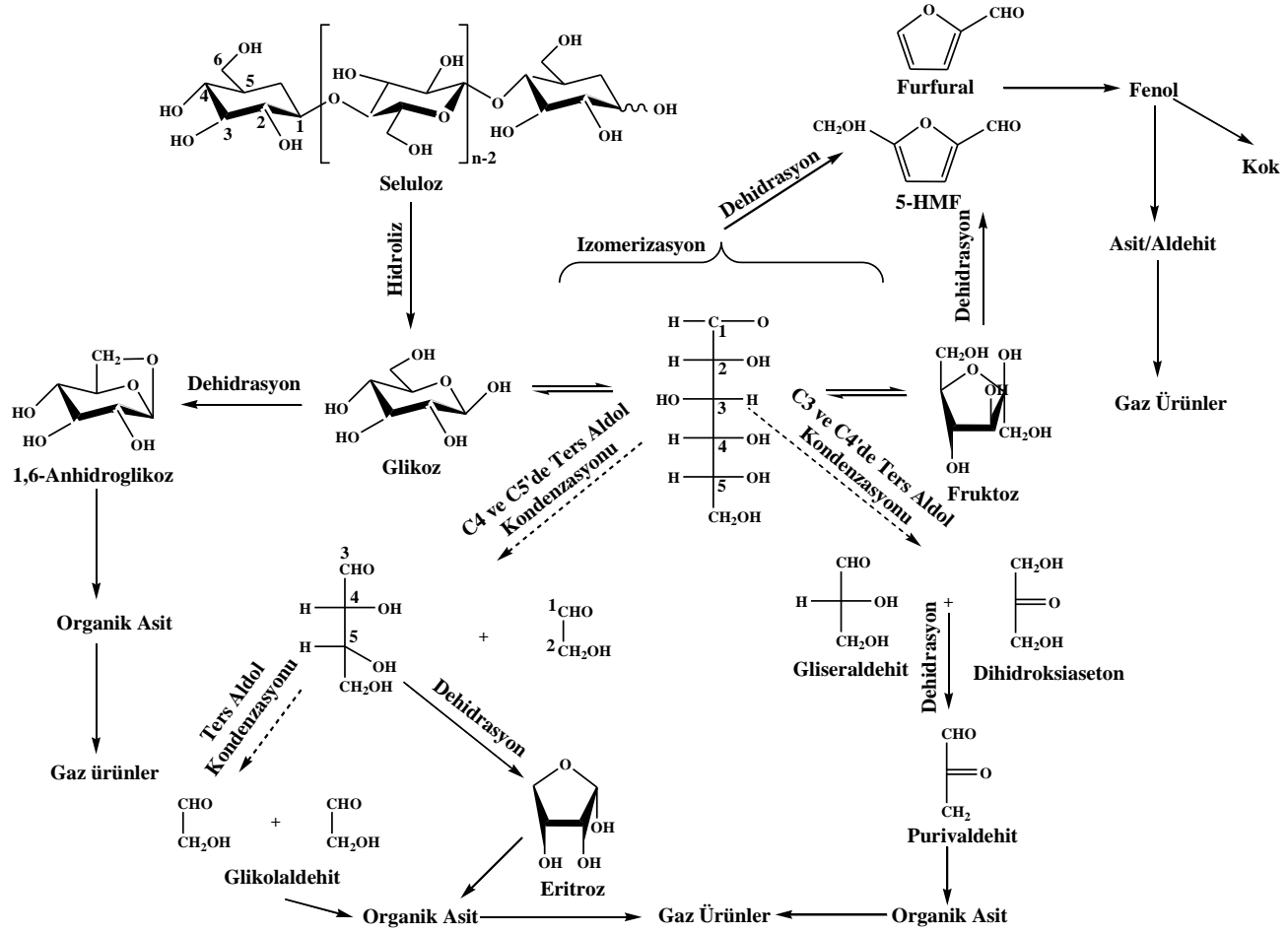
Hidrotermal ortamda selülozun reaksiyonu esas olarak glikozidik bağların hidrolizi yoluyla ilerler. Uzun zincirli selüloz; küçük molekül ağırlıklı suda çözünen bileşenlere (oligomer) ve devam eden süreçte glikoza (monomer) parçalanır. Retro Aldol, dehidrasyon, benzilik asidin tekrar düzenlenmesi ve hidrasyonu sonucunda glikoz çeşitli bileşenlere bozunur (Şekil 3.2) (Kumar 2013; Gan 2012). Glikoz monosakkarit olup altı C atomu ve aldehit grubundan oluşmaktadır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Glikozun kimyasal yapısı (Resende 2009)

Açık-zincirli ve halkalı şekillerde bulunur. Aldehit grubunun C-1 karbon atomu ve C-5 hidroksil grubu arasında oluşan moleküller arası reaksiyon sonucunda hemiasetal (halkalı yapı) oluşturur (Williams 2006; Shinya ve Yukihiro 2008, Resende 2009).

Glikozun hidrotermal koşullar altında bozunması ile elde edilen bileşenler ve reaksiyon iz yolu Şekil 3.4’de verilmektedir (Kumar 2013).



Şekil 3.4. Selülozun hidrotermal koşullar altında iz yolu (Kumar 2013)

Selülozun dönüşüm mekanizması reaksiyon ortamının pH'ına (asidik, bazik veya nötr olmasına) bağlı olarak değişmektedir. Asidik koşullarda 5-Hidroksimetil-furfural (HMF) ve levulinik asit başlıca bileşenlerdir. Levunilik asit HMF'nin hidrasyonu ile elde edilmektedir. Alkali koşullarda ise selülozun başlıca dönüşüm ürünleri formik, asetik ve laktik asit olup glikolaldehit, gliseraldehit ve piruvaldehit gibi ara ürünlerden elde edilir. Nötral koşullarda ise hem asidik hem de bazik reaksiyon mekanizmaları gerçekleşir (Gan 2012).

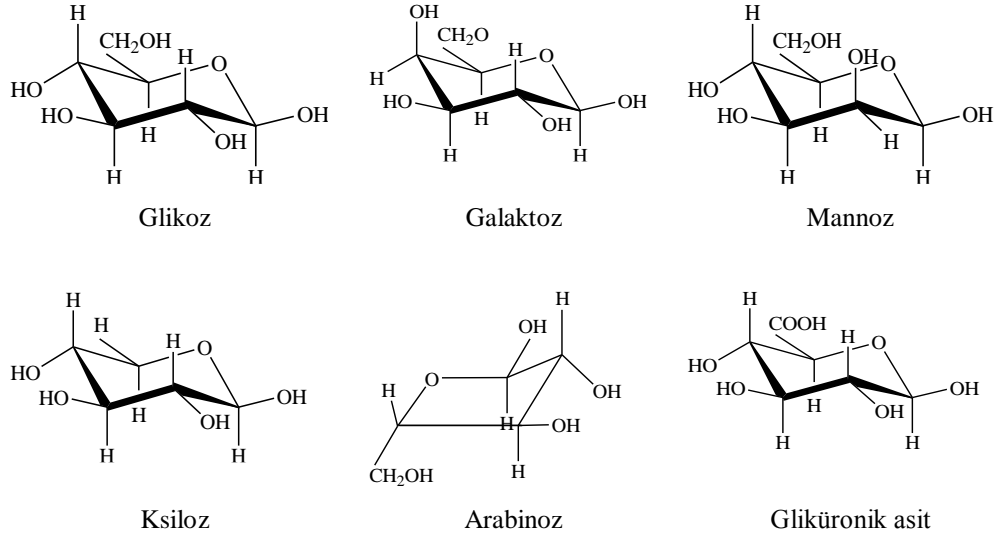
Süperkritik su ortamında selülozun hidrolizinde uzun reaksiyon süreleri asetik asit, formik asit ve laktik asit gibi organik asitlerin oluşumunu arttırmaktadır. Asitlerin oluşumu reaksiyon ortamını daha asidik hale getirerek hidroliz ürünlerinin parçalanmasına yardımcı olur (Kumar 2013).

3.1.2. Hemiselüloz

Karışık polisakkaritlerden oluşan hemiselüloz bitkilerin önemli karbonhidrat fraksiyonudur. Hidrojen bağlarıyla selüloza tutunarak polisakkarit mikrofibrillerini oluşturur (Şekil 3.1) (Kumar 2013). Selülozdan farklı olarak yan zincirlerden meydana gelmiştir.

D-ksiloz ve D-arabinozu içeren 5-C'lu monosakkarit ile D-mannoz, D-galaktoz ve D-glikozu içeren 6-C'lu monosakkaritlerden oluşur. 5-C'lu monosakkaritlerin miktarı 6-C'lu monosakkaritlerden fazla olup ortalama molekül formülü $(C_5H_8O_4)_n$ 'dir. Hemiselülozun polimerizasyon derecesi ($n=50-200$) selülozden daha düşük olduğu için selüloze göre daha kolay parçalanır (Shinya 2008). Yan gruplar asetik asit, pentoz (β -D-glikoz, β -D-mannoz, α -D-galaktoz), heksuronik asit (β -D-glukuronik asit, α -D-4-O-metil glukuronik asit, α -D-galakturonik asit), deoksikheksoz (α -L-ramnoz, α -L-fruktoz) içermekte olup bu gruplar hemiselülozun su ve/veya alkali çözeltilerde çözünürlüğünü etkiler. Ayrıca bu gruplar hemiselüloz moleküllerinin agremasyonunu engelleyerek kimyasal bozunmalara karşı daha duyarlı hale getirir (Kumar 2013).

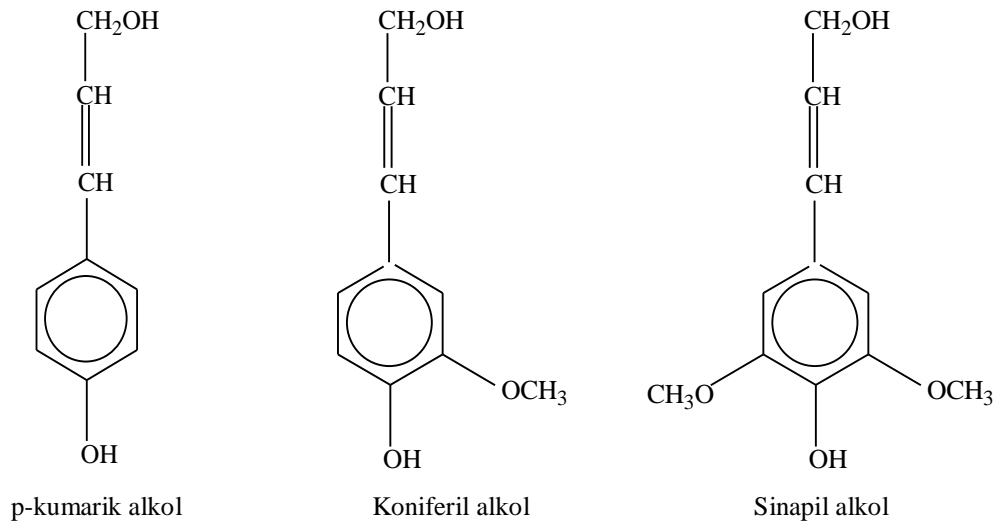
Dallanmış amorf polimer grubundan oluşan hemiselülozun ana bileşenleri Şekil 3.5'de verilmektedir (Resende 2009).



Şekil 3.5. Hemiselülozun ana bileşenleri (Resende 2009)

3.1.3. Lignin

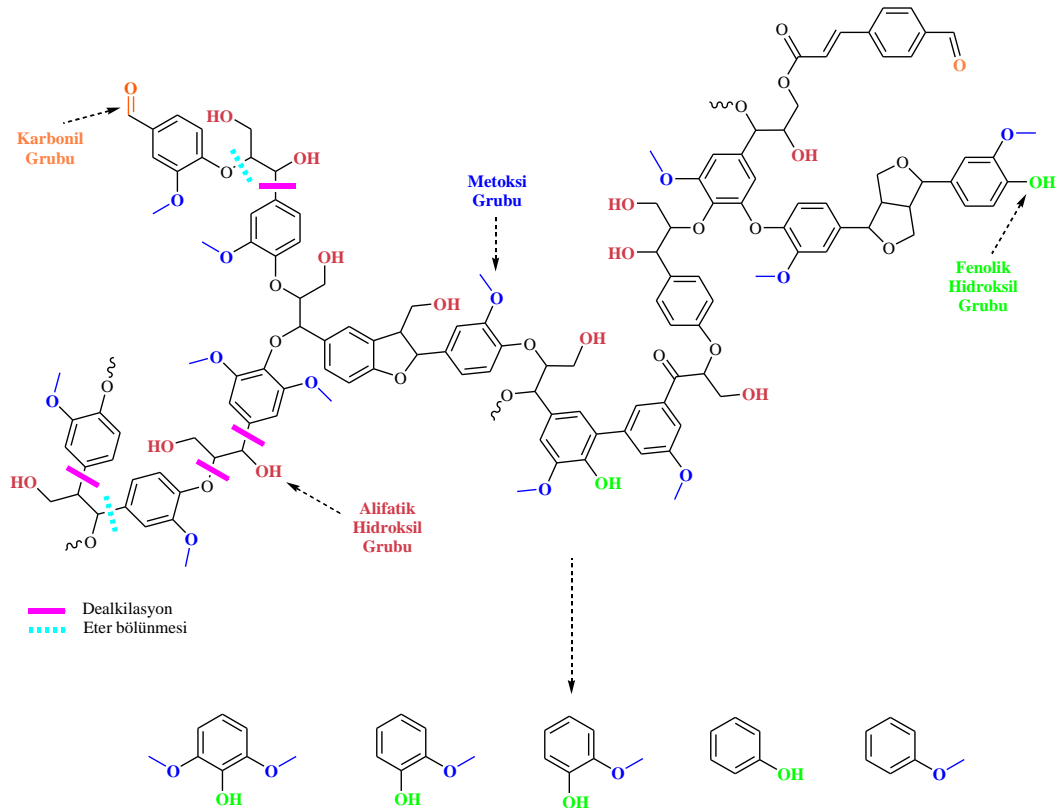
Lignin çapraz bağlı amorf fenolik bir polimerlerdir. Üç boyutlu makromoleküler aromatik ağ yapısı yüksek kimyasal kararlılık sağlar. Ligninin içerdiği ana bileşenlerin kimyasal yapısı Şekil 3.6'da verilmektedir (Resende 2009).



Şekil 3.6. Ligninin ana bileşenleri (Resende 2009)

Lignin aromatik kimyasalların eldesinde potansiyel bir kaynak olup eter ve alkil bağları ile bağlı aril eter birimlerini içerir. Bu bağların kopması monomerik ve metoksi fenollerin oluşmasına neden olur.

Ligninin genelleştirilmiş kimyasal yapısı, içerdiği fonksiyonel gruplar ve aromatik bileşenlerin oluşmasını sağlayan aril-eter ve aril-alkil bağlarındaki reaksiyonlar Şekil 3.7’de verilmektedir (Binder ve ark. 2009; Zurich 2013).



Şekil 3.7. Ligninin genelleştirilmiş kimyasal yapısı ve monomerik ürünlere dönüşüm şeması (Binder ve ark. 2009; Zurich 2013)

Ligninin içerdiği başlıca bağlar eter bağları olup hidroksi fenil propan biriminin ucundaki propil ve diğer hidroksi fenil propan biriminin benzen halkasına bağlı hidroksil grubu arasında yer alır. Ligninin parçalanmasında eter ve C-C bağlarının kırılması önemli bir faktör olup kimyasal ve enzimatik bozunmalara karşı dirençlidir. Lignin makromolekülü hidrotermal koşullar altında kısmen parçalanarak farklı fenol ve metoksi fenol gruplarını oluştururken bu koşullar altında benzen halkaları kararlılığını korumaktadır. Küçük molekül

ağırlıklı lignin monomerlerinin oluşmasına rağmen bu monomerlerin çapraz bağlanma reaksiyonları sonucunda katı gibi yüksek molekül ağırlıklı bileşenler oluşur (Wahyudiono ve ark. 2013; Toor ve ark. 2011).

3.1.3.1 Polisiklik aromatik hidrokarbon

Kömür, petrol, tütün ve atıkların tam yanmaması sonucu açığa çıkan polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) toksik ve kalıcı olduğu için kaygı uyandıran organik kirleticilerdendir. PAH'lar iki veya daha fazla benzen halkasından oluşan düz, küme veya açısız olarak birbirine eklenmiş polar olmayan kimyasal yapılardır. İki ve üç halkalı yapılar düşük molekül, üçten fazla halkalı ise büyük molekül PAH olarak sınıflandırılırlar. Son derece dirençli moleküller olan PAH'ların çoğunun hidrofobikliği ve uzun süre bozunmadan kalması nedeniyle birikimleri çevre kirliliğine neden olur ve biyolojik dengeyi önemli ölçüde etkiler (Jo ve Park 2011; Gök ve Sponza 2008; Demir ve Demirbağ 1999; Bamforth ve Singleton 2005).

Diels-Alder reaksiyonu naftalen ve diğer PAH'ların oluşumunda reaksiyon iz yolunu oluşturmaktadır. Benzen türevleri fenolik bileşiklerden (ligninden) veya biyokütlenin içerdiği doymamış yağ asitlerinden elde edilmektedir.

Alkanın dehidrojenasyonu sonucu alken/dien oluşumu;



Silizasyon;



PAH'ların oluşumu için iz yolu;

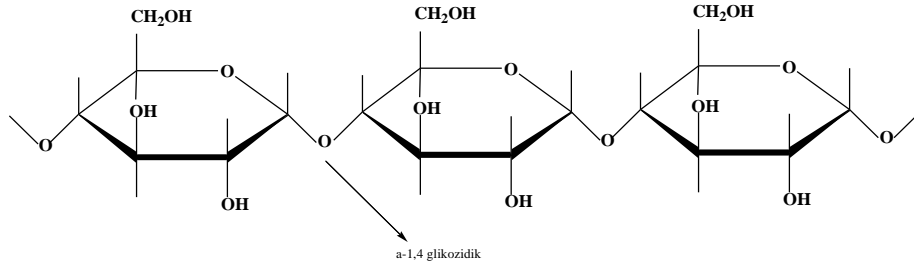




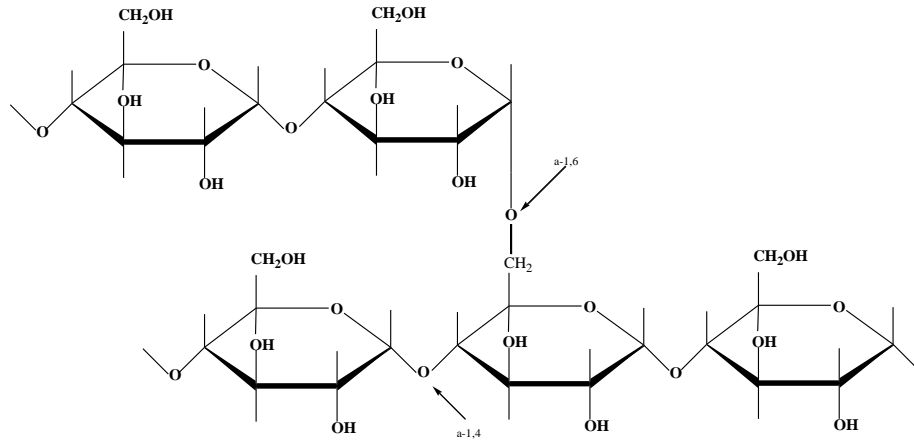
3.1.4. Nişasta

Nişasta ve selüloz glikoz monomerinin, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, doğal polisakkarit polimerleridir. Selüloz nişasta polimerinden daha güçlü olup selülozdaki glikoz molekülleri β -1,4 bağları ile bağlyken nişastadaki glikoz molekülleri α -1,4 bağları ile bağlıdır (Williams 2006).

Nişasta; amiloz ve amilopektin karışımıdır. Az miktarda fosfat ve lipid içerir (Ölçer ve Akın 2008). Amiloz (Şekil 3.8) glikoz birimlerinin α -1,4 bağlanması ile oluşan düz zincirli polimer olup amilopektin ise (Şekil 3.9) dallanma noktasında α -1,6 glikozidik bağlarını içeren dallanmış polimerdir.



Şekil 3.8. Amilozun kimyasal yapısı (Miguel ve ark. 2013)



Şekil 3.9. Amilopektinin kimyasal yapısı (Miguel ve ark. 2013)

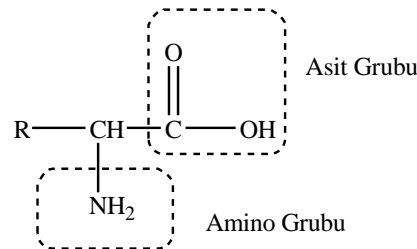
Nişastanın bir kısmı sıcak suda çözünerken (nişastanın %10-20'sini oluşturan amiloz ($M_a=10,000-50,000$)) bir kısmı da çözüner (nişastanın %80-90'ını oluşturan amilopektin ($M_a=50,000-100,000$)). Amilopektin daha büyük bir molekül olup amiloza göre daha fazla dallanmış yapıya sahiptir. Yaklaşık 6000-60000 glikozil grubuna sahip ve her 20-26 ünite de bir 1-6 α -glikozil yan grubu içerir (Çizelge 3.1) (Ölçer ve Akın 2008).

Çizelge 3.1. Amiloz ve amilopektinin yapısal olarak karşılaştırılması (Ölçer ve Akın 2008)

Özellik	Amiloz	Amilopektin
Granül (ağırlıkça)	15 - 35	65 - 85
α -1,6 dallarının yüzdesi	< % 1	%4 – 6
Molekül kütlesi (Da)	10^4-10^5	10^7-10^8
Polimerizasyon derecesi	10^2-10^3	10^3-10^4
Zincir uzunluğu	3 -1000	3-50

3.1.5. Protein

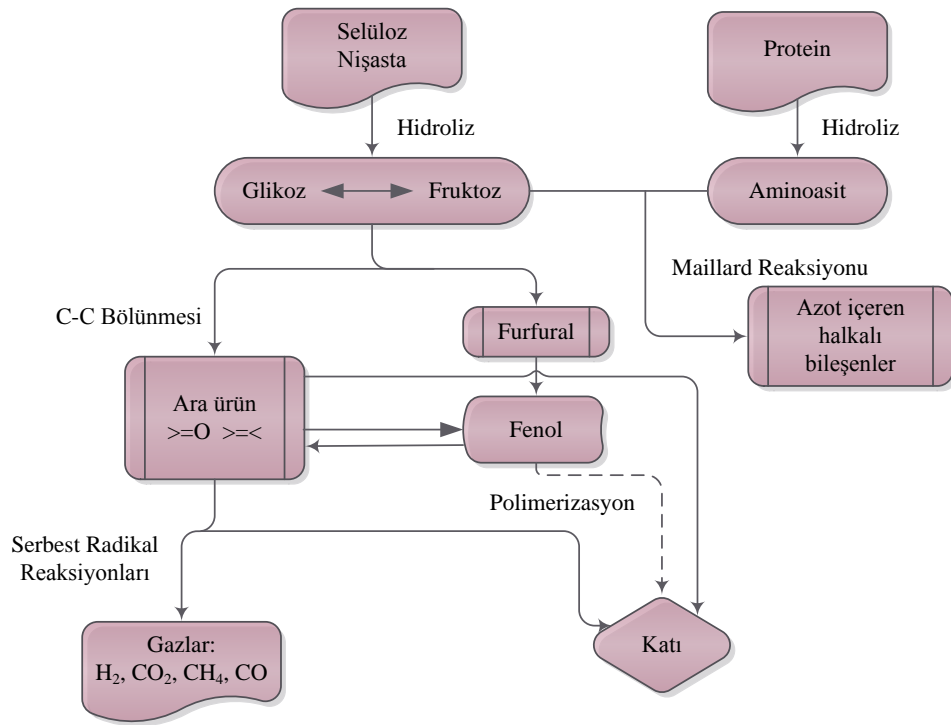
Protein özellikle hayvansal ve mikrobiyal biyokütlede bulunan bir veya birden fazla peptit zincirinden oluşan aminoasit polimerleridir. Aminoasitin yapısında mevcut olan bağlar peptid ve amit bağları olup aminoasidin amin ($-NH_2$) ve karboksil ($-COOH$) gruplarını bir arada tutar (şekil 3.10).



şekil 3.10. Aminoasidin yapısı (Taniguchi 2005)

Proteinin içerdiği miktardaki azot hidrotermal sıvılaştırılma sonucunda sıvı ürün bileşiminde yer alırken bu durum sıvının koku ve yanma gibi birçok özelliğini etkiler. Bu nedenle protein yıkımının anlaşılması önemlidir. Peptid bağları selüloz ve nişastanın yapısındaki glikozidik bağlardan daha kararlı olup 230°C'nin altında hidroliz hızı yavaştır. Hidrotermal sıvılaştırma esnasında elde edilen aminoasit verimi genellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel asit hidrolizinden büyük ölçüde yavaştır. Hidrotermal koşullarda aminoasidin bozunma hızı diğer biyokütle monomerleri ile karşılaştırıldığında ise kısmen hızlıdır (Toor ve ark. 2011).

Protein içeren biyokütlenin hidrotermal bozunma mekanizması Şekil 3.11'de verilmektedir.



Şekil 3.11. Hidrotermal koşullar altında protein varlığında gerçekleşen biyokütlenin bozunma mekanizması (Toor ve ark. 2011)

Biyokütlenin hidrolizi sırasında amino asit ve şekerler aynı anda oluşup Maillard reaksiyonu sonucunda piridin ve pirol gibi azot içeren siklik organik bileşikler elde edilir (Şekil 3.11). Bu bileşikler serbest radikal tutucu olarak

hareket ederek kritik altı ve kritik üstü koşullarda gaz oluşumu için son derece önemli olan serbest radikal zincir reaksiyonlarını inhibe ederler (Toor ve ark. 2011; Guo ve ark. 2010a).

3.1.6. Yağ

Yağlar apolar bileşikler olup genellikle alifatik karakterdedir. Çoğunlukla trigliseritten oluşmaktadırlar. Trigliseritler gliserol ve yağ asitlerinin esterleridir. Yağlar ortam koşullarında suda çözünmezken suyun kritik altı koşullarında dielektrik sabitinin düşmesine bağlı olarak çözünürlükleri artar ve kolayca hidrolize olurlar (Toor ve ark. 2011).

3.2. Patates

Patates gıda üretiminde buğday, mısır ve pirinçten sonra dördüncü sırada yer almaktadır. Ucuzluğu, birim alanda verimin fazla olması, besin değerinin yüksek olması, sindiriminin kolaylığı, kullanım alanının geniş olması ve her tür iklimde yetiştirilmesi açısından, hemen hemen bütün dünya ülkeleri tarafından üretilmektedir. Ayrıca iyi bir vitamin ve mineral kaynağıdır (Elfaki ve ark. 2010; Yılmaz ve ark. 2006; Galdón ve ark. 2011).

Çizelge 3.2 ve 3.3’de patatesin kısa analiz ve kimyasal bileşimi hakkında bilgi verilmektedir.

Çizelge 3.2. Patatesin tipik kısa analiz sonuçları Jimenez ve ark. 2009; Elfaki ve ark. 2010; Urbaniec ve Grabarczyk 2009; Pedreschi ve ark. 2008; Antal, 2000; Kita 2002

Kısa Analiz	Literatür Değerleri
Nem, %	70,22-82,94
Kül, %	0,84-9,30
Yağ, %	0,05-6,70
Isıl değer, (J/g)	17.180,00

Çizelge 3.3. Patatesin tipik kimyasal bileşimi (Jimenez ve ark. 2009; Elfaki ve ark. 2010; Urbaniec ve Grabarczyk 2009; Pedreschi ve ark. 2008; Antal, 2000; Kita 2002)

Kimyasal bileşim	%
Selüloz	0,13-4,00
Lignin	0,00-0,16
Hemiselüloz	0,00-0,41
Nişasta	14,79-76,00
Protein	0,15-2,73

Çizelge 3.3’de görüldüğü gibi patatesin ana bileşeni nişastadır. Nişasta başta yiyecek olmak üzere pek çok endüstriyel alanda kullanılmaktadır (Ölçer, 2008).

3.3. Biyokütlenin Termo-kimyasal Özellikleri

Biyokütle çok sayıda organik bileşik, nem ve az miktarda külden oluşmaktadır. Organik bileşikler temel olarak karbon, hidrojen, oksijen ve azotun yanı sıra düşük oranda klor ve kükürt elementlerini de içermektedir.

yakıt olarak değerlendirilmek istenen biyokütlenin bazı spesifik özellikleri termal dönüşüm süreçlerini etkilemektedir (Quaak ve ark. 1999; Basu 2013). Bu özelliklerin belirlenmesinde iki türlü yöntem kullanılmaktadır.

- ⊕ Elementel bileşim (ultimate)
- ⊕ Kısmi analiz (proximate)
 - Nem içeriği
 - Kül miktarı
 - Uçucu madde içeriği
 - Isıl değer

3.3.1. Elementel Analiz

Hidrokarbon yakıt bileşimi nem ve inorganik bileşenler (kül) haricinde temel elementler cinsinden ifade edilir. Tipik bir nihai analiz:

$$C + H + O + N + S + \text{Kül} + \text{Nem} = \%100 \quad (3.6)$$

Burada C, H, O, N ve S sırasıyla karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürtün kütleli yüzdeleridir. Yakıtlar bütün bu elementleri içermeyebilir. Örneğin lignoselülozik biyokütlenin kükürt içeriği son derece düşüktür. SO₂ emisyonu dikkate alındığında enerji dönüşümünde biyokütlenin kullanımı büyük bir avantaj sağlamaktadır (Basu 2013).

3.3.2. Kısmi Analiz

Kısmi analiz biyokütlenin nem, uçucu madde, kül ve ısı değeri vermektedir (Basu 2013).

3.3.2.1 Nem

Nem içeriği biyokütlenin önemli özelliklerinden bir tanesi olup termo-kimyasal dönüşüm süreçleri üzerindeki etkisi büyüktür. Biyokütlenin nem içeriğinin 0'dan %40'a çıkmasıyla ısı değeri %66 oranında düşmektedir (Jamel ve ark. 2010).

3.3.2.2 Kül

Kül; yanma sonucunda ortamda kalan inorganik kalıntıdır. Silika, alüminyum, demir ve kalsiyum başlıca inorganik bileşenler olup az miktarda da magnezyum, titanyum, sodyum ve potasyum içerebilir.

Biyokütlenin kül içeriği genellikle az miktarda olmasına rağmen özellikle potasyum ve klor gibi alkali metallerin varlığı önemlidir. Bu bileşenler

gazlaştırıcılar ve kazanlar da aglomerasyon, kirletme ve korozyon gibi ciddi problemlere yol açar (Mettanant ve ark. 2009).

3.3.2.3 Uçucu madde

Uçucu madde; materyalin termal bozunması sonucunda oluşan gaz fazıdır (Caillat ve Vakkilainen 2013).

3.3.2.4 Isıl değer

Biyokütlenin ısı değeri tam yanma sonucunda açığa çıkan enerji miktarıdır. Birçok fosil yakıt ile karşılaştırıldığında özellikle hacim bazında biyokütlenin ısı değeri düşüktür. Bunun nedeni, yoğunluğunun düşük ve oksijen içeriğinin fazla olmasıdır.

Biyokütlenin ısı değerinin deneysel olarak belirlenmesi en güvenilir yöntem olmasına karşın Dulong-Berthelot empirik korelasyonu kullanılarak ta belirlenmektedir. Bu bağıntı kömür için geliştirilerek biyokütle için modifiye edilmiştir. Var olan 15 korelasyona bağlı olarak biyokütle, sıvı, gaz ve kömürü içeren 50 yakıt örneğine için bağıntı olarak-aşağıdaki bağıntı geliştirilmiştir.

$$HHV=349,1C+1178,3H+100,5S-103,4O-15,1N-21,1Kül \quad (3.7)$$

Biyokütleninin içermiş olduğu C, H, S, O, N ve kül oranları kullanılarak hesaplama yapılmaktadır (Kumar 2013).

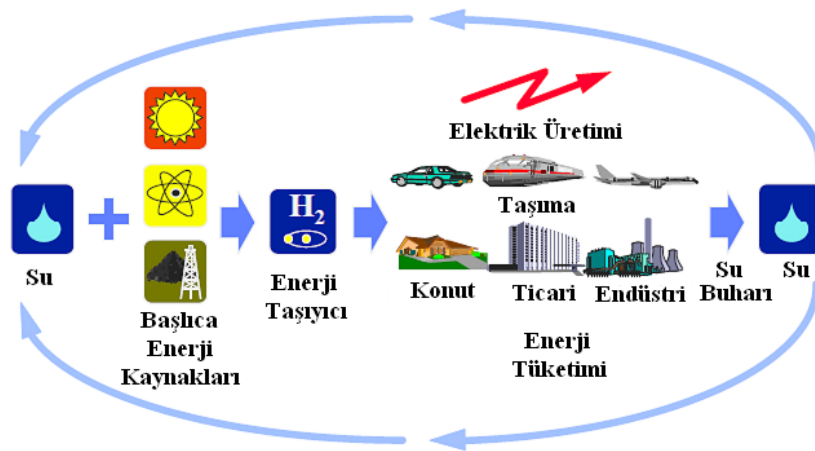
4. HİDROJEN

Kokusuz ve renksiz bir gaz olan hidrojen gelecek vaat eden enerji taşıyıcılarından biri olup evrenin %75'ini oluşturmaktadır. Hidrojenin fiziksel özellikleri Çizelge 4.1'de verilmektedir (Byrd 2011).

Çizelge 4.1. Hidrojenin bazı fiziksel özellikleri (Byrd 2011)

Özellik	Değer	Birim
Molekül ağırlığı	2,01594	kg/kmol
Yoğunluk		
Gaz (0°C, 1 atm)	0,08987	kg/m ³
Sıvı (-253°C)	708	
Katı (-259°C)	858	
Kritik yoğunluk	31,2	kg/m ³
Termal iletkenlik	190	W/(m°C)

Hidrojenin çevresel ve ekonomik açıdan geleneksel fosil yakıtların yerine geçebilecek cazip enerji taşıyıcısı olduğu yaygın olarak kabul edilmektedir. Yakıt olarak kullanıldığında hiçbir kirlenici özelliği olmayıp daha fazla hidrojen elde edebilmek için su üretir (Şekil 4.1) (Al-Alawi 2008).

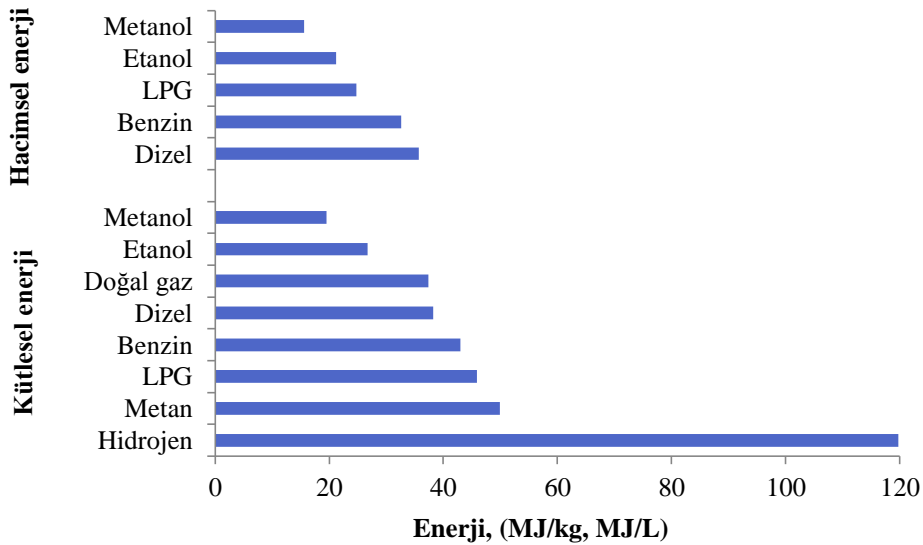


Şekil 4.1. Hidrojen enerji sistemi (Al-Alawi 2008)

Hidrojenin alternatif enerji yakıtı olarak değerlendirilmesi enerji kaynaklarını çeşitlendirecek ve ulaşım sektöründe petrole olan bağımlılığı azaltacaktır. Ayrıca temiz yanan hidrojen; gelişmekte olan ülkeler ve büyük metropollerde çok ciddi sorun haline gelen hava kirliliğini de hafifletecektir (Momirlan ve Veziroğlu 2005; Dinçer 2002; Sapru 2005; Al-Alawi 2008).

Günümüzde hidrojen üretimi büyük ve gelişen bir endüstridir. Dünya çapında H₂ üretiminin yaklaşık 339 milyar m³/yıl olduğu tahmin edilmektedir (Gupta 2009). Her yıl üretimi ortalama %10 artmaktadır. 2005'den itibaren dünya çapında üretilen hidrojenin ekonomik değeri 135 milyar dolar/yıl'dır. Dünya çapında H₂'nin %48'i doğalgaz, %30'u petrol, %18'i kömür ve %4'ü elektrolizden sağlanmaktadır (Gupta 2009).

Sürdürülebilir ekonomik büyümeye katkı sağlayacak H₂'nin enerji içeriği açısından diğer yakıtlarla karşılaştırılması Şekil 4.2'de verilmektedir (Ball 2008).



Şekil 4.2. Hidrojenin diğer yakıtlarla karşılaştırılması (Ball 2008)

H₂; birim kütle başına en yüksek enerji yoğunluğuna sahip yakıt olup benzinin yaklaşık 3 katıdır (Şekil 4.2).

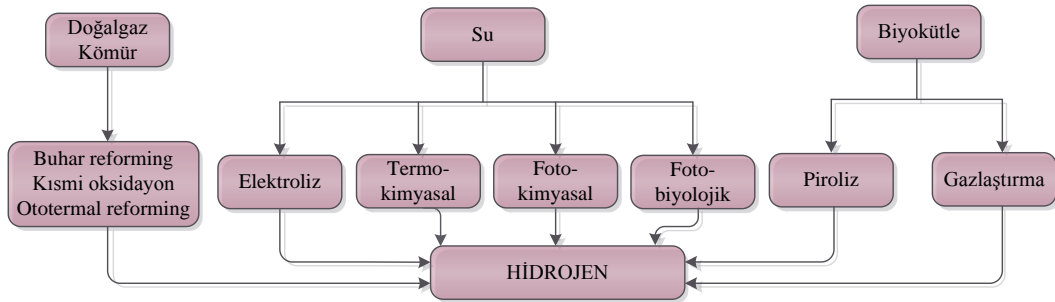
Büyük miktarda H₂ petrokimya ve kimya sanayinde kullanılmaktadır. Doğada serbest halde olmadığı için diğer kaynaklardan elde edilmektedir. H₂ üretimini içeren birçok endüstriyel süreçte reforming yöntemi kullanılmaktadır.

Son birkaç yıldan beri yeni yöntemler araştırılmakta olup bunlardan biri atıkların geri kazanıldığı biyokütlenin gazlaştırılmasıdır. Bu süreçte sadece H₂ sentezlenmez aynı zamanda diğer yakıtlar ve farklı kimyasal bileşenler de elde edilmektedir. Böylece gazlaştırma hem hammadde hem de üründe esneklik sağlar. Ayrıca süperkritik suyun spesifik özelliklerine bağlı olarak yüksek dönüşümler elde edilebilmektedir (Calzavara ve ark. 2005).

4.1. Hidrojen Kaynakları ve Üretim Yöntemleri

Hidrojen enerji kaynağı olmayıp enerji taşıyıcısıdır. Evrende bol bulunan bir element olmasına rağmen doğada serbest halde bulunmayıp çeşitli hammaddelerden elde edilebilmektedir. Bunların arasında doğalgaz ve kömür gibi fosil kaynaklar ile biyokütle ve su gibi yenilenebilir kaynaklar bulunmaktadır.

Başlıca H₂ kaynakları ve üretim yöntemleri Şekil 4.3’de verilmektedir.



Şekil 4.3. Başlıca hidrojen kaynakları ve üretim yöntemleri

Her bir yöntem farklı gelişim aşamasında olup her birinin benzersiz avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Hammaddenin bulunabilirliği, teknolojinin uygunluğu, piyasa uygulamaları ve talebi, politik hususlar ve maliyet yöntem seçimini etkileyen parametrelerdir. (Mandil 2004, Riis ve ark. 2006).

4.1.1. Fosil Yakıtlardan Hidrojen Eldesi

4.1.1.1 Doğalgaz

Doğalgazdan H₂ eldesinde *Buhar Reforming (BR)*, *Kısmi Oksidasyon (KO)* ve *Ototermal Reforming (OR)* olmak üzere üç farklı yöntem kullanılmaktadır (Riis ve ark. 2006).

⊕ *Buhar Reforming (BR)*

H₂ üretimi için en etkin ve yaygın kullanılan yöntemdir. BR yöntemi temel olarak metan ve suyun hidrojen ve karbon oksitlere (CO ve CO₂) katalitik dönüşümünü ifade etmektedir.

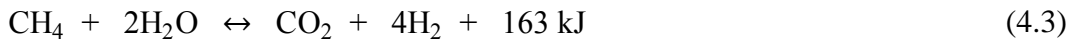
Metanasyon;



Su-gaz yer değiştirme reaksiyonu;



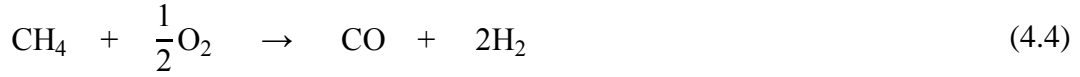
Toplam reaksiyon;



Buhar reforming yüksek sıcaklık (850-950°C) ve basınçta (35 atm) gerçekleşir (Padró 2000).

⊕ Kısmi oksidasyon (KO)

Doğalgazın kısmi oksidasyonu ekzotermik olup metanın oksijenle kısmi yanması sonucunda H₂ ve CO elde edilmektedir (Riis ve ark. 2006).



⊕ Ototermal Reforming (OR)

Ototermal reforming BR ve KO reaksiyonlarının bileşimidir. Reaktör çıkış sıcaklığı 950-1100°C aralığında gaz basıncı ise 100 bar'a çıkmaktadır. Oluşan gazın saflaştırılması maliyeti arttırırken toplam verimi azaltır.

Her bir yöntemin kendine has avantaj ve dezavantajları bulunmakta olup karşılaştırılması Çizelge 4.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2. Doğalgazdan H₂ üretiminde kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması (Riis ve ark. 2006)

Yöntem	Buhar Reforming	KO/OR
Avantaj	Yüksek etkinlik	Basit sistemlerdir
	Emisyon	Boyutları küçüktür
Dezavantaj	Maliyet	Düşük etkinlik
	Sistemin karmaşık olması	H ₂ 'nin saflaştırılması
	Doğalgazın niteliğine duyarlı olması	Emisyon/Tutuşma

4.1.1.2 Kömür

Hidrojen; kömürden sabit yatak, akışkan yatak veya sürüklenen akış gibi çeşitli gazlaştırma yöntemleriyle üretilebilmektedir. Pratikte yüksek-sıcaklık sürüklenen akış süreçleri karbonun gaza dönüşümünü arttırarak katı ve DCM'de

çözünen sıvı ürünün oluşumunu önlemeyi hedefler. Karbonun CO ve H₂'e dönüştürüldüğü tipik reaksiyon (4.5) eşitliğinde verilmektedir.



Kömürden H₂ eldesi ticari olarak gerçekleşmekte olup doğalgazdan H₂ eldesine göre daha karmaşık bir süreçtir. Elde edilen H₂'nin maliyeti de fazladır.

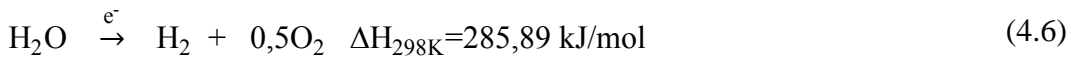
4.1.2. Suyun Ayrışmasıyla Hidrojen Üretimi

Sudan hidrojen üretiminde termo-kimyasal ve foto-kimyasal yöntemlerden faydalanılmaktadır.

4.1.2.1 Elektroliz yöntemi

Elektroliz; suyun doğru akım kullanılarak H₂ ve O₂'ye ayrılması işlemi olup H₂ üretiminde en basit yöntem olarak bilinmektedir. Elektroliz hücresinde iki elektrot ve bunların içine daldırıldığı elektrolit olarak adlandırılan iletken bir sıvı bulunmaktadır. Elektroliz için normal basınç ve sıcaklıkta ideal olarak 1,23 V gerilim yeterlidir. Tepkimenin yavaş olması nedeniyle yüksek gerilimler kullanılmaktadır. H₂ üretim hızı geçen akımın şiddeti ile orantılıdır (Türe 2001a).

Günümüzde suyun elektrolizi elektrik kaynaklarının ucuz olduğu Kanada ve Norveç gibi ülkelerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Olah ve ark. 2009).



Endüstriyel elektroliz sistemleri saatte 5000 ton H₂ üretim kapasitesine sahip olup sistemin net etkinliği %70-75 aralığındadır. Bu tür sistemlerin işletimi için net güç tüketimi 40-45 kWh/kg H₂'dir (Mandil 2004).

4.1.2.2 Buhar elektrolizi

Suyun yüksek sıcaklıkta termal olarak parçalanması sonucu hidrojen üretilmesi işlemidir. Bu yöntemde 2227°C sıcaklığın üzerinde su molekülü hidrojen ve oksijene ayrılmaya başlar (Demirbaş 2009). Çok yüksek sıcaklığın ticari olarak maliyeti arttırması ve oldukça hafif olan hidrojenin bu koşullarda diğer gazlardan ayırım zorluğu yöntemin dezavantajları olarak görülmektedir. Dikkat edilmesi gereken diğer bir husus ise yüksek sıcaklık altında birbirinden ayrılıp gaz formuna geçen oksijen ve hidrojenin hemen birbirlerinden ayrılması gerekmektedir (Öztürk ve ark. 2011).

4.1.2.3 Termo-kimyasal yöntem

İyot ya da brom gibi bazı kimyasallar kullanılarak ısı yardımıyla su moleküllerinin parçalanması sağlanır (Wetzel ve ark. 2006).

4.1.2.4 Foto-kimyasal yöntem

Bu yöntem, suyu hidrojen ve oksijene ayrıştırmak için yüksek sıcaklık veya elektriğe gerek olmadan doğrudan güneş enerjisinin mor ötesi (UV) bölgesini kullanmaktadır. Güneşten gelen UV ışınları suyun doğrudan ayrıştırılması için yeterli enerjiye sahip olmakla birlikte atmosferdeki ozon tabakası tarafından büyük miktarda tutulduklarından çok az kısmı dünyaya gelmektedir. Fotokimyasal yöntem için bu ışınların güçlendirilmesi veya su tarafından soğurulmasının arttırılması gerekmektedir (Türe 2001a).

4.1.2.5 Foto-biyolojik Yöntem

Bazı bakteri ve algler (fotosentetik organizmalar) fotosentez yardımıyla su moleküllerini hidrojen ve oksijene dönüştürebilmektedir (Argun ve ark. 2007).

Fotosentetik organizmalar, güneş enerjisini büyük miktarlarda depolayan bir enerji depolama mekanizması oluşturmaktadır. Normal olarak fotosentetik

sistemler CO₂'i karbonhidrata indirger, fakat doğrudan hidrojen elde edilmez. Bugüne kadar H₂/O₂ üretebilen en verimli fotobiyolojik organizmaların yeşil alg ve ciyano-bakteria olduğu belirlenmiştir (Türe 2001a). Alglerden H₂ üretimi ekonomik ve sürdürülebilir olmasına rağmen oksijen ve hidrojenin hidrogenaz enzimlerini inhibe etmesi, düşük reaksiyon hızı ve atıkların işlenememesi bu yöntemin başlıca dezavantajlarını oluşturmaktadır (Argun ve ark. 2007).

4.1.3. Biyokütleden Hidrojen Üretimi

Biyokütlenin düşük sıcaklıkta pirolizi ve yüksek sıcaklıkta gazlaştırılması ile hidrojen elde edilmektedir.

Piroliz, biyokütleden gaz elde etmek için kullanılan en eski ve basit yöntemdir. Biyokütlenin oksijensiz ortamda yüksek sıcaklıklara ısıtılması ile oluşan kimyasal ve fiziksel olaylar dizisi olarak tanımlanmaktadır. Biyokütlenin yapısına bağlı olarak gaz, sıvı, katı ürün ve su elde edilir. Gaz karışımı içerisinde ısıl değeri yüksek CH₄ ve H₂ bulunmaktadır (Türe 2001b; Grimes ve ark. 2008).

Diğer umut verici yöntem ise biyokütlenin gazlaştırılması olup yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir. Gazlaştırma işleminde genellikle nem içeriği %35'in altındaki biyokütle kullanılmaktadır (Grimes ve ark. 2008). Bu işlem sırasında kontrollü bir şekilde reaktöre beslenen hava (oksijen) ile biyokütle yakılır ve oluşan ürün karışımında H₂, CH₄ gibi gazların yanı sıra CO ve CO₂ gibi gazlarda bulunmaktadır. Pirolizden en önemli farkı işlem sırasında ortama O₂ verilmesidir (Türe 2001b).

Biyokütle kaynakları;

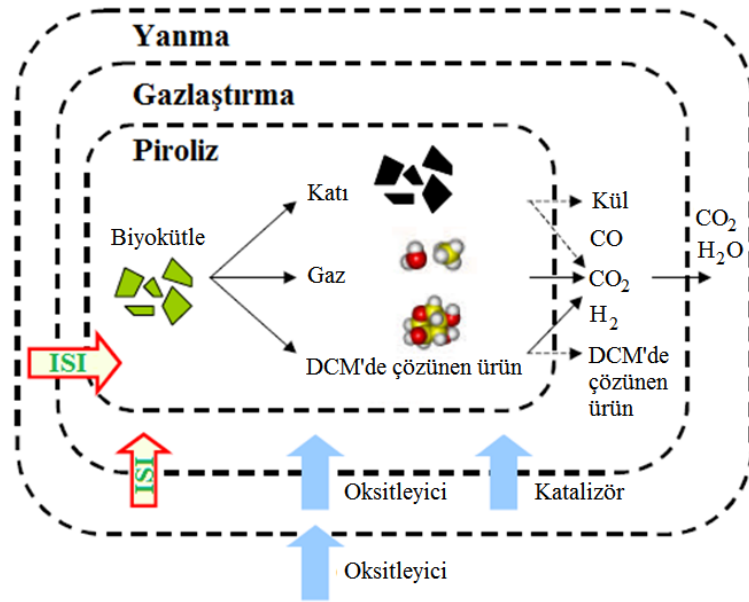
- ⊕ Tarımsal biyokütle kaynakları,
- ⊕ Kentsel atıklar,
- ⊕ Endüstriyel atıklar,
- ⊕ Orman kökenli biyokütle (odun),
- ⊕ Orman ve ağaç endüstrisi atıklarıdır.

5. GAZLAŞTIRMA

Gazlaştırma; karbonlu hammaddenin yüksek sıcaklıklarda kısmi oksidasyonu ile gaz yakıtlara dönüştürülmesidir (Brown ve ark. 2006). Biyokütlenin gazlaştırılma süreci oldukça karmaşık bir proses olup kurutma, piroliz, oksidasyon ve indirgeme olmak üzere dört farklı basamaktan oluşmaktadır. Gazlaştırılma süreci aşağıdaki bir dizi adımı içerir.

- ⊕ Buhar, gaz ve katı kalıntının termal bozunması (piroliz)
- ⊕ Daha sonra buharın katı ve gazdan ayrılması
- ⊕ Katının buhar veya CO₂ ile gazlaştırılması (*Boudouard* ve *su-gaz yerdeğiştirme reaksiyonları*);
- ⊕ Yanıcı gaz, buhar ve katının kısmi oksidasyonu

Bu işlemlerin şematik gösterimi Şekil 5.1’de verilmektedir (Knoef 2008).



Şekil 5.1. Biyokütlenin gazlaştırma süreci (Knoef 2008)

Biyokütlenin geleneksel gazlaştırma işlemi ile H₂, CO, CH₄, CO₂, su buharı, az miktarda ağır hidrokarbon karışımı, inorganik kalıntı ve DCM’de çözünen sıvı

ürün elde edilmektedir (Şekil 5.1). Oksitleyici ortamı genellikle hava, oksijen veya su buhardır. Elde edilen gazın ısı değeri genellikle gazlaştırma sürecine ve biyokütlenin kompozisyonuna bağlı olarak doğalgazın onda biri ile yarısı arasında değişmektedir (Knoef; 2008; Brown, 2006). Gazlaştırma sonucunda en küçük molekül bileşenler gazlar iken en büyük molekül bileşenler birincil DCM'de çözünen sıvı ürünlerdir. Sıcaklığın fonksiyonu olan DCM'de çözünen sıvı ürünün kompozisyonu Çizelge 5.1'de verilmektedir (Bridgwater 1996; Anonim 2014).

Çizelge 5.1. DCM'de çözünen sıvı ürün bileşimine sıcaklığın etkisi (Basu 2013)

Bileşen	Karışık	Fenolik	Alkil	Heterosiklik	PAH	Geniş
	Oksijenat	Eter	Fenolikler	Eter		PAH
Sıcaklık, °C	400	500	600	700	800	900

Birincil DCM'de çözünen ürün 400-600°C sıcaklık aralığında oluşur. Gazlaştırıcı sıcaklığının 600°C'nin üzerine çıkmasıyla birincil DCM'de çözünen ürün moleküllerinin yeniden düzenlenmesiyle yoğunlaşmayan gaz ve molekül ağırlığı daha fazla olan ikincil DCM'de çözünen ürün elde edilir (Basu 2013). Sıcaklığın 800°C'nin üzerine çıkmasıyla beraber tersiyer DCM'de çözünen ürün oluşmaya başlar (Garcia-Perez ve Metcalf 2008; Bridgwater 1996). Diebold'a göre DCM'de çözünen ürünler arasında oluşan bazı muhtemel reaksiyonlar aşağıda verilmektedir (Huber ve ark. 2006):

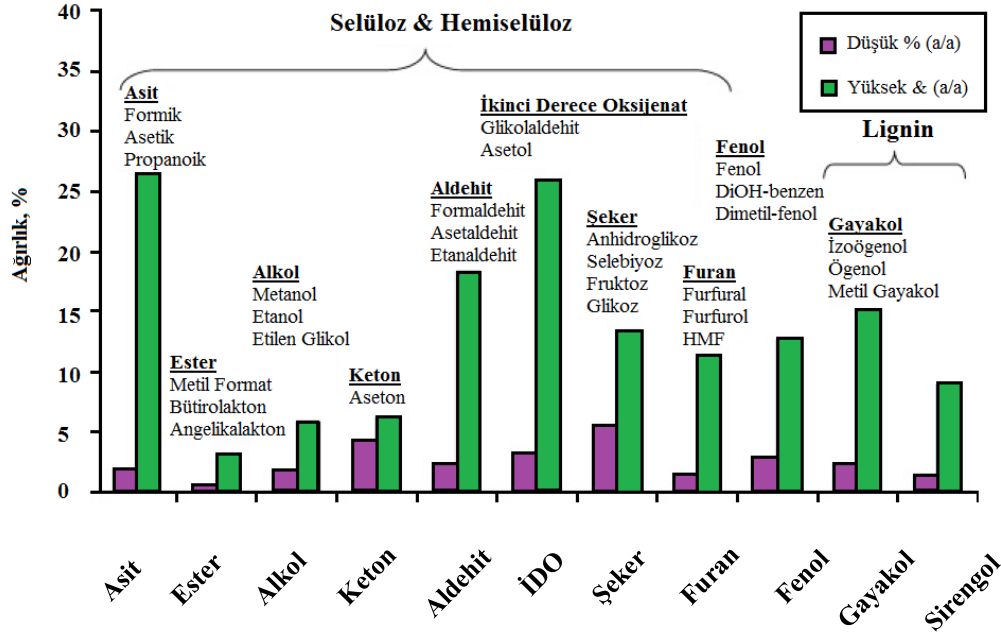
- ⊕ Organik asit ve alkolün reaksiyonu sonucunda ester ve su oluşumu
- ⊕ Organik asitlerin olefinlerle reaksiyonu sonucunda ester oluşumu
- ⊕ Aldehit ve sudan hidrat oluşumu
- ⊕ Aldehit ve alkolden hemiasetal/asetal ve su oluşumu
- ⊕ Aldehit ve proteinlerden oligomer oluşumu
- ⊕ Doymamış bileşenlerden poliolefin oluşumu

DCM'de çözünen sıvı ürünün sınıflandırılması ise Çizelge 5.2'de verilmektedir (Morf ve ark. 2002).

Çizelge 5.2. DCM’de çözünen sıvı ürünün sınıflandırılması (Morf ve ark. 2002)

Sınıf	Bileşen Türü	Bileşen İsmi
Birincil DCM’de çözünen sıvı ürün	Asit	Asetik asit Propionik asit
	Keton	Asetol
	Fenol	Fenol 2,3-dimetilfenol
	Gayakol	Gayakol 4-metilgayakol
	Furan	Furfural Furfural Alkol
	İkincil DCM’de çözünen sıvı ürün	Fenol
Monoaromatik		<i>p/m</i> -Ksilen
Hidrokarbon		<i>o</i> -ksilen
İkincil/Tersiyer DCM’de çözünen sıvı ürün		Monoaromatik
	Hidrokarbon	4-metilsitiren 3-etiltoluen 2,3-benzofuran
	Çeşitli	Bifenil
	Hidrokarbon	İnden
	Metil Türevli	2-metilnaftalen
	Aromatikler	Toluen
Tersiyer DCM’de çözünen sıvı ürün	Asenaften	Asenaften
	2 Halkalı PAH	Flüoren Naftelen Fenantren
	3 Halkalı PAH	Antrasen Piren
	4 Halkalı PAH	Benz[a]antrasen Benz[k]flüorenten
	5 Halkalı PAH	Benzo[a]piren Perilen
	6 Halkalı PAH	Benz[gr]iperilen

DCM'de çözünen sıvı ürün bileşiminde 400'den fazla organik bileşen bulunmakta olup biyokütlenin yapısına bağlı olarak sıvı içerisinde var olan bileşenlerin dağılımı Şekil 5.2'de verilmektedir (Huber ve ark. 2006).



Şekil 5.2. Biyokütle içeriğine bağlı olarak DCM'de çözünen ürün kompozisyonundaki değişim (Huber ve ark. 2006)

Şekil 5.2'de görüldüğü gibi DCM'de çözünen ürün asit, ester, alkol, keton, aldehit, ikinci derece oksijenat (İDO), şeker, furan, fenol, gayakol ve sirengol bileşenlerini içerebilir. Çok bileşenli karışımlar temelde lignoselülozun depolimerizasyon ve parçalanma reaksiyonları sonucunda elde edilir. Ester, asit, alkol, keton ve aldehit muhtamelen İDO, şeker ve furanın dekompozisyonu (ayırışma) sonucunda oluşur (Huber ve ark. 2006).

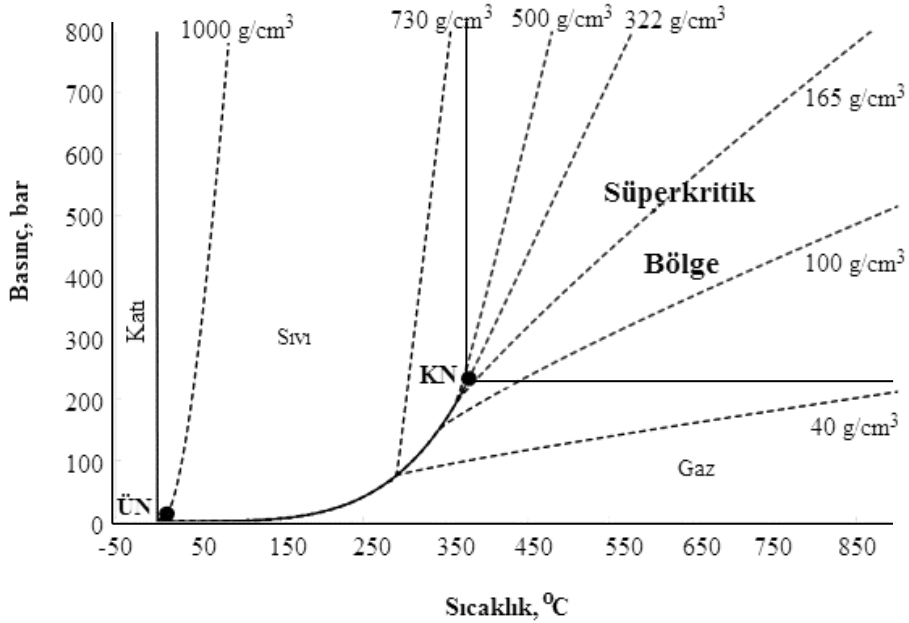
Geleneksel gazlaştırma etkinliği ortamda bulunan su miktarına bağlı olarak düşeceğinden biyokütlenin nem içeriği önemli bir parametredir. Gazlaştırma sistemin önemli dezavantajlarından biri biyokütlenin kurutulması için ekstra enerji kullanımınıdır. Ayrıca nem içeriğinin %15'in üzerinde olması elde edilen sentez gazının konsantrasyonunu değiştirerek ısıl değeri düşürmektedir (Ruiz ve ark. 2013). Süperkritik su gazlaştırma bu zorlukları ortadan kaldıran alternatif bir yaklaşım olarak ileri sürülmektedir. Süperkritik suyun (SKS) varlığı gazlaştırma

işlemini temelde değiştirerek homojen bir reaksiyon ortamı sağlar. Sonuç olarak katı ve DCM’de çözünen sıvı ürün gibi yan ürünlerin miktarı azalarak daha yüksek gaz ürün verimi elde edilmektedir (Fernando ve Savage 2010).

5.1. Süperkritik Su Gazlaştırma

Termokimyasal dönüşüm yöntemleri nemli hammadde ile çalışıldığında ekonomik değildir. Bunun nedeni atmosferik koşullarda suyun buharlaşması için gerekli olan enerjidir (2,4 MJ/kg). Nemli biyokütlenin (%70-95 (a/a)) süperkritik su gazlaştırma işleminde kullanılması ile bu enerji gereksinimine ihtiyaç duyulmamaktadır. Kritik sıcaklık ve kritik basıncın üzerinde ($T > 374^{\circ}\text{C}$, $P > 220,9$ bar) suyun davranışı standart koşullardan farklı hale gelir (Sricharoenchaikul 2009).

H₂O için faz diyagramı Şekil 5.3’de verilmektedir.



Şekil 5.3. H₂O için basınç-sıcaklık diyagramı (Serani ve Aymonier 2014)

Sıvı ve buharın bir arada bulunduğu eğri kaynama eğrisi olarak bilinir. Kaynama eğrisi üzerinde yukarı yönde hareket edildiğinde sıcaklık ve basınç artar. Termal genişlemeye bağlı olarak sıvının yoğunluğu azalırken basınçtaki

artışla buharın yoğunluğu artar. Sonunda iki fazın yoğunlukları ortak bir noktaya yaklaşır ve özdeş hale gelir (Oakes ve ark. 2001). Süperkritik fazı benzersiz yapan durum sıvı ve buhar fazları arasındaki ayrımın ortadan kalkmasıdır. Kritik nokta etrafında sıcaklık ve basınçtaki küçük değişikliklerle suyun özellikleri ayarlanabilir (Basu 2010). Bu koşullar altında suyun dielektrik sabiti, termal iletkenlik, iyon ürünü, viskozite ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinde önemli değişiklikler olur. Süperkritik su yüksek difüzyon ve taşınım özellikleri ile homojen, apolar bir çözücü gibi davranır. Biyokütlenin sahip olduğu yüksek nem içeriği süperkritik koşullar altında gaz eldesini destekler (Sricharoenchaikul 2009).

Suyun farklı koşullardaki fizikokimyasal özellikleri Çizelge 5.3’de verilmektedir (Abdullah 2009).

Çizelge 5.3. Suyun fizikokimyasal özellikleri (Abdullah 2009)

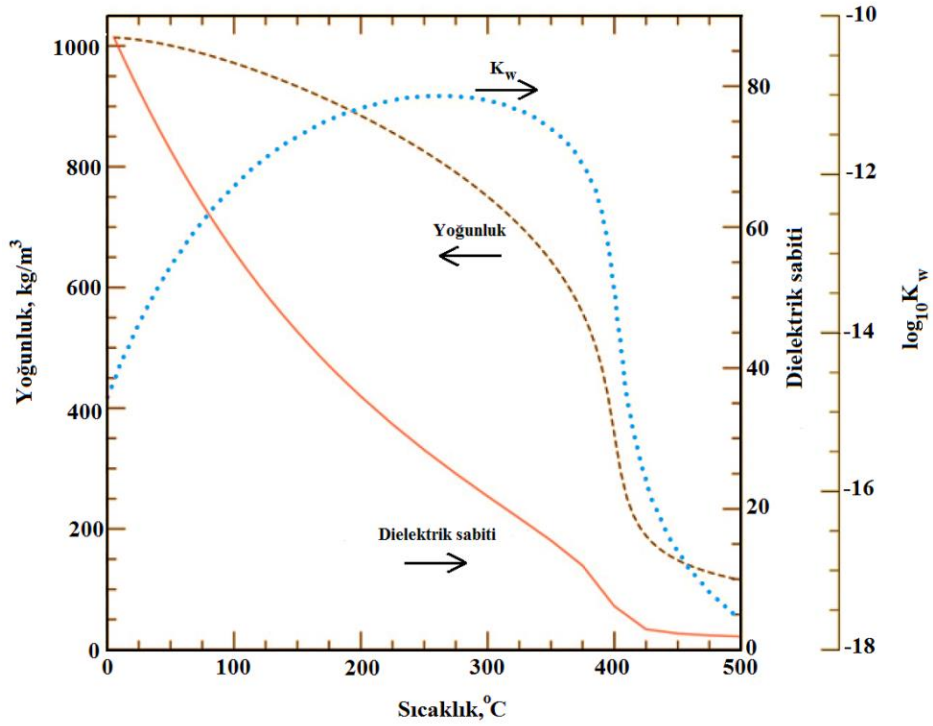
Özellik	Su	Kritikalı	Süperkritik	Kızgın	
		Su	Su	Buhar	
Sıcaklık, °C	25	250	400	400	400
Basınç, bar	1	50	250	500	1
Yoğunluk, g/cm ³	0,997	0,800	0,170	0,580	0,0003
Dielektrik sabiti	78,50	27,10	5,90	10,50	1,00
pKw	14,00	11,20	19,40	11,90	-
Isı kapasitesi, kJ/(kgK)	4,22	4,86	13,00	6,80	2,10
Dinamik viskozite, mPas	0,89	0,11	0,03	0,07	0,02

Süperkritik koşullarda suyun hidrojen bağlarının zayıflamasına bağlı olarak dielektrik sabiti azalmaktadır (Çizelge 5.3). Bu durum birçok organik bileşiğin tamamen çözünmesine neden olarak homojen bir faz elde edilir. Homojen koşullar kütle transfer basamağının hızı olan etkisini ortadan kaldırarak, yüksek bozunma etkinliği ve düşük reaksiyon süresinin elde edilmesini sağlar (Resende 2009).

SKS gazlaştırma işleminde reaksiyon genellikle 600°C ve suyun kritik basıncının üzerinde gerçekleşir. 600°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda, su güçlü

oksitleyici özelliğe sahip olur ve suyun içerdiği oksijen biyokütlenin karbon atomuna transfer olur. Yüksek yoğunluk nedeniyle karbon öncelikle CO₂'e okside olur. Aynı zamanda az miktarda CO oluşur. Su ve biyokütledaki hidrojen atomları serbest kalarak H₂ elde edilir (Feng ve ark. 2004).

Su; süperkritik koşul ve yakınlarında biyokütle kaynaklarının ve polimer katı atıkların parçalanmasında benzersiz bir çözücüdür. Suyun dielektrik sabiti ve iyon ürünü gibi fiziksel özellikleri sıcaklık ve basınçla ayarlanabilir (Wahyudiono ve ark. 2008). Şekil 5.4'de suyun yoğunluk, dielektrik sabiti ve iyon ürün sabiti gibi özelliklerinin sıcaklıkla değişimi verilmektedir.



Şekil 5.4. 300 bar basınçta suyun yoğunluk, dielektrik sabiti ve iyon ürün sabitinin sıcaklıkla değişimi (Peterson ve ark. 2008)

300 bar, 25°C'de yaklaşık 80 olan dielektrik sabiti 450°C'de 2'nin altına düşer. 350°C'nin altında K_w 10⁻¹⁴ ile 10⁻¹¹ arasında artış gösterirken 500°C'nin üzerinde 5 kat azalır. İyon ürünü, $K_w \equiv [H_3O^+][OH^-]$, suyun asidik ve bazik formlarının ürün konsantrasyonları olarak tanımlanır.

Süperkritik su ortamında gerçekleşen reaksiyonlar alışımlı gaz ve sıvı reaksiyonlarına göre pek çok avantaja sahiptir (Guo ve ark. 2010b).

- ⊕ Yakıt üretiminde kuru veya nemli birçok biyokütle/biyokütle atığı hammadde olarak kullanılabilir (Onwudili ve Williams 2013).
- ⊕ Yoğunluk ve viskozitenin düşük, difüzyon hızının fazla olması nedeniyle mükemmel taşınım özelliklerine sahiptir (Mozaffarian ve ark. 2004).
- ⊕ Geleneksel reaksiyon ortamlarında var olan ara faz kütle transfer direncinin süperkritik su ortamında oluşmaması reaksiyonun hızlı şekilde tamamlanmasını sağlar (Guo, 2010; Mozaffarian, 2004).
- ⊕ Biyokütlenin süperkritik su ortamında gazlaştırma işlemi ile yüksek gazlaştırma etkinliğini elde edilir (Anonim 2015k).
- ⊕ Gaz karışımı içerisinde hidrojen oranı yüksektir (Anonim 2015k).
- ⊕ Reaksiyon ortamında suyun varlığı hidroliz reaksiyonunun oluşmasına neden olarak biyokütlenin polimerik yapısını bozar. Termal gazlaştırma ile arasındaki en önemli fark piroliz yerine hidroliz yoluyla gerçekleşen depolimerizasyon işlemidir. Hidroliz ve ardışık reaksiyonlar sonucunda oluşan ara ürünler basınçlı sıcak su ortamında yüksek çözünürlüğe sahiptir (Resende 2009).
- ⊕ S, N ve halojen gibi heteroatomlar sıvı ürün ile ortamı terk ederek pahalı gaz temizleme işlemleri elimine edilir (Resende 2009).
- ⊕ Su sadece çözücü olmayıp aynı zamanda reaksiyona girdiğinden %100'ün üzerinde hidrojen verimine ulaşılmaktadır (Resende 2009).

Süperkritik su ortamında gazlaştırma işleminin avantajları olduğu gibi bazı dezavantajları da vardır.

- ⊕ *Kül ve tuzların oluşturduğu tıkanma problemi:* Tıkanma süperkritik su gazlaştırma işleminin ticarileşmesini engelleyen önemli bir parametredir. Tuzların aglomerasyonu ve reaktörün iç yüzeyinde birikimi ile tıkanma başlar. Tuz birikimi aynı zamanda reaktörün korozyon hızını ve katalizör deaktivasyonunu artırır. Tıkanma gerçekleştiğinde sistemin kapatılması,

temizlenmesi ve tekrar başlatılması gerekmekte olup bu doğrudan doğruya çalışma maliyetini etkiler. Reaktör tasarımı, özel ekipmanlar ve işletim faaliyetleri sayesinde tıkanmaların önüne geçilebilir. Olası çözümler ters akışlı tank reaktör, santrifüj reaktör, mekanik fırçalama, dönen kazıyıcı, çapraz akış filtrasyon, katkı maddesi kullanımı olabilir. Buna ek olarak katı ve DCM’de çözünen ürün gibi istenmeyen yan ürünlerin oluşması tıkanmalara neden olabilir. Hat çaplarının genişletilmesi, az miktarda oksidan eklenmesi, ısıtma hızının artırılması ile bu sorunun üstesinden gelinebilir (Xu ve ark. 2012).

- ⊕ *Korozyon*: Reaksiyon ortamında mevcut olan oksidan konsantrasyonu, uç pH değerleri, yüksek sıcaklık ve basınca bağlı oluşan ara ve son ürün, iyonik türlerin fazla konsantrasyonu, serbest radikaller, asit ve inorganik tuzlar ciddi korozyon etkilere neden olmaktadır (Xu ve ark. 2012; Resende 2009). Korozyon çoğunlukla reaktörün iç duvarında gerçekleşirken ısı değiştirici, reaktörün giriş ve çıkış boru hatlarında da oluşur. Reaktör materyali asit, tuz ve bazın ayrışması, korozyon ürünlerinin ve gazların çözünürlüğü, oksit tabakalarının kararlılığından etkilenmektedir. Korozyonu azaltmak için en iyi çözümlerden biri reaktörün herhangi bir yerinde çözelti yoğunluğunun 200 kg/m^3 ’ün altında tutmaktır. Genellikle kullanılan materyallerin arasında paslanmaz çelik, nikel bazlı alaşımlar, titanyum, tantalum, soy metaller ve seramik bulunmaktadır. Birçok araştırmacı kritik altı ve süperkritik su koşullarında korozyonun en aza indirilebilmesi için materyallerin direncini incelemişlerdir (Çizelge 5.4).

Çizelge 5.4. Metallerin kritik altı ve süperkritik sıcaklıklarda korozyon dirençleri (Xu ve ark. 2012)

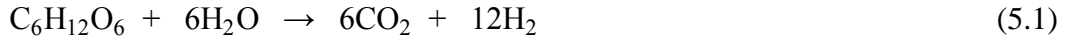
Materyal	$T < T_{\text{kritik}}$: yüksek yoğunluk		$T > T_{\text{kritik}}$: düşük yoğunluk	
	İyi direnç	Kötü direnç	İyi direnç	Kötü direnç
Nikel bazlı alaşımlar	Alkali çözeltiler, H_3PO_4 , HF	HCl, H_2SO_4 , HBr, HNO_3	Tüm asitler	$[\text{H}_3\text{PO}_4] > 0,1 \text{ mol/kg}$ NaOH
Titanyum	Tüm asitler	F	HCl	H_2SO_4 , H_3PO_4

Benzer çalışma koşulları altında her bir materyalin aşınma özelliği gösterdiği sonucuna varılmıştır. Çizelge 5.4’de verilen materyaller farklı reaksiyon koşullarında korozyona tam olarak dayanıklı değilken belirli koşullar altında mükemmel dirence sahiptir. Genel olarak suyun süperkritik koşulları altında nikel bazlı alaşımlar tüm asitlere karşı direnç göstermektedir. Titanyum suyun kritik altı koşullarında uygun olması nedeniyle ön ısıtıcı ve soğutucu gibi reaktör öncesi ve sonrasında kullanılması uygundur (Xu ve ark. 2012).

⊕ *Yüksek işletme maliyeti:* Yüksek sıcaklık ve yüksek basınç işletme maliyetini arttıran parametreler olup aynı zamanda reaksiyonun sonucunu da etkiler. Uygun katalizörün kullanılması ile reaksiyon sıcaklığı azaltılarak maliyet düşürülebilir (Xu ve ark. 2012).

5.2. Kimyasal Reaksiyonlar

Biyokütlenin su ile gerçekleştirdiği temel reaksiyon aşağıda verilmektedir.



Su ve biyokütlenin reaksiyonu sonucunda H₂ oluşurken reaksiyon tamamlanmaması durumunda CH₄, CO ve bazı hafif hidrokarbonlar da elde edilir.

Suyun süperkritik koşullarında organik bileşiklerin gazlaştırılması karmaşık bir süreçtir. Reaksiyon ortamında farklı kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmekte olup BR, SGYR, piroliz, KO ve metanasyon başlıcalarıdır (Susanti ve ark. 2011).

Hidroliz;

Süperkritik su ortamında organik bileşikler öncelikle suda çözünür. Gerçekleşen bu fiziksel süreç ile birlikte eş zamanlı olarak suyun makromoleküler yapılara hidrolitik saldırısı gerçekleşir. Suyun eter bağlarıyla bağlı monomerler ile reaksiyonu sonucunda nişastanın hidrolizi (5.2) gerçekleşerek glikoz oluşur.



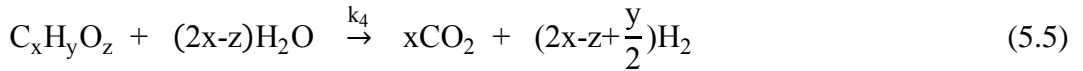
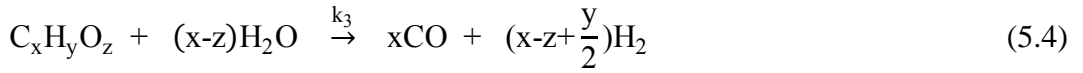
Dekompozisyon;

Monomerik ($C_6H_{12}O_6$) yapılar daha sonra çeşitli reaksiyonlara maruz kalarak çok sayıda bozunma ürününe dönüşür. Oluşan tüm ara bileşenler tek bir sahte bileşen ($C_xH_yO_z$) olarak ifade edilir (Resende ve Savage 2010).



BR;

Ara ürün ($C_xH_yO_z$) su ile reaksiyona girerek CO ve H_2 (BR-I) ile CO_2 ve H_2 (BR-II) oluşmasına neden olur (Resende ve Savage 2010).



Ara ürün oluşumu;

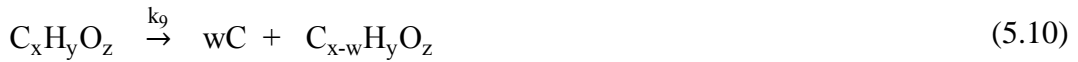
Tek başına BR; SKSG işleminde gazların oluşumunu ifade etmekte yeterli değildir. Ara ürünlerin parçalanma reaksiyonu sonucunda da gaz ürün eldesi gerçekleşmektedir. Aşağıda sırasıyla CO, CO_2 , CH_4 ve H_2 oluşumu verilmektedir (Resende ve Savage 2010).





Katı oluşumu;

Ara ürünlerin reaksiyonu sonucunda katı oluşmaktadır. Modelde katı oluşumu aktif ara ürünlerin ($C_xH_yO_z$) sonlanma reaksiyonu olup reaktif olmayan $C_{x-w}H_yO_z$ elde edilir. Katı oluşumu (5.10) istenmeyen bir reaksiyon olduğu için reaksiyon hızı mümkün olduğunca düşük tutularak H_2 , CH_4 , CO ve CO_2 eldesi maksimize edilir (Resende ve Savage 2010).



Gaz faz reaksiyonları;

Gaz ürünlerin oluşmasının ardından SGYR ve metanasyon reaksiyonları ürün bileşimini değiştirmektedir. SGYR (5.11) ve metanasyon (5.12) reaksiyonları modeldeki tek tersinir reaksiyonlardır (Resende ve Savage 2010).



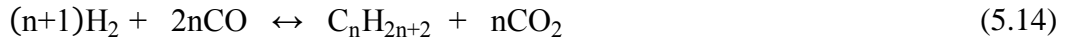
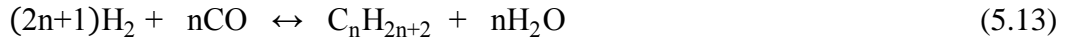
SGYR; CO 'i tüketerek H_2 eldesini sağlayan reaksiyon yollarından birini oluşturken metanasyon CH_4 oluşumu için önemli reaksiyonlardan bir tanesidir. H_2 hedef bileşen olduğundan metanasyon reaksiyonundan kaçınmak gerekmektedir.

5.2.1. Fischer-Tropsch Reaksiyonu

Sentez gazı (CO ve H₂); Fischer-Tropsch (FT) sentezi sonucunda çeşitli sıvı yakıtlara dönüştürülmektedir. Isı, elektrik ve ulaşımında kullanılmak üzere sıvı yakıtların yanı sıra kimyasal hammadde eldesinde de kullanılmaktadır (Shah 2013). FT sentezi sırasında gerçekleşen başlıca reaksiyonlar aşağıda verilmektedir.

Ana Reaksiyonlar;

Parafinler

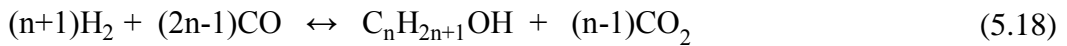
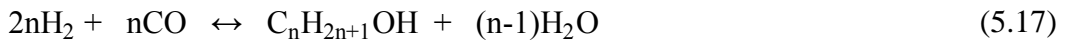


Olefinler



Yan Reaksiyonlar;

Alkoller



5.2.2. Su Gaz Yer Değiştirme Reaksiyonu (SGYR)

SGYR, $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$, endüstride büyük bir öneme sahip olup başlıca uygulama alanları amonyak sentezi, H₂ eldesi ve FT prosesidir.

SGYR ile toksik CO kullanılarak H₂'nin üretildiği bir yöntemdir (Callaghan 2006). Tersinir ve ekzotermik bir reaksiyon olduğundan termodinamik açıdan düşük sıcaklıklar hidrojen oluşumunu arttırırken kinetik açıdan reaksiyon hızı sınırlıdır. Bu nedenle hidrojen eldesinde katalizör kullanımı gerekli olup halen alternatif katalizörler araştırılmaktadır (Haryanto ve ark. 2009; Chen ve ark. 2012, Callaghan 2006). Mümkün olan en yüksek CO dönüşümünü elde edebilmek için SGYR'nu iki basamaklı olarak uygulanmaktadır (Haryanto ve ark. 2009).

- ⊕ Yüksek sıcaklıklarda (320-450°C) demir (Fe₂O₃-Cr₂O₃) bazlı,
- ⊕ Düşük sıcaklıklarda (200-250°C) ise bakır (Cu-ZnO/Al₂O₃) esaslı katalizörler kullanılmaktadır.

Birçok araştırmacı farklı katalizörler varlığında SGYR'nun kinetiğini ve mekanizmasını incelemiş olup literatürde çeşitli hız ifadeleri bulunmaktadır.

Basińska ve ark. (1999) borusal reaktörde atmosferik basınçta 350°C ve 2,5:1 H₂O:CO molar oranında Ru katalizörünün farklı destek malzemeleri (La₂O₃, Fe₂O₃ (D), Fe₂O₃ (B), MgO, ham karbon) üzerindeki aktivitesini incelemiştir. CO dönüşümünde (%96) en iyi aktiviteyi Ru/La₂O₃ göstermesine rağmen metanasyon reaksiyonunu da katalizlemesi nedeniyle SGYR için yetersiz olduğu ifade edilmiştir.

Basińska ve ark. (2003) Fe₂O₃, Ru/Fe₂O₃ ve bu katalizörlerin sodyum katkılı türlerinin SGYR'na etkisini incelemiştir. 300-350°C, 2,5:1 H₂O:CO molar oranı, atmosferik basınç ve 0,25 g katalizör varlığında sürekli reaktörde aktivite çalışmaları gerçekleştirmiştir. %2 Ru/Na-D yüksek aktivite gösteren tek katalizör olup 300 ve 350°C'de elde edilen dönüşümler sırasıyla %95,6 ve %93,4 olarak belirlenmiştir.

Utaka ve ark. (2003) 250°C'de Ru/V₂O₃'in SGYR'nda en iyi aktiviteye (%45 CO dönüşümü ve %1 CH₄ verimi) sahip katalizör olduğunu belirlemişlerdir.

Liu ve ark. (2014) Ru/C katalizörünün etkisini araştırmışlardır. İndirgenmiş Ru/C'un en yüksek aktiviteye sahip olduğu belirlenmiş olup katalizör etilen glikol (EG) ile hazırlanmış ve K₂CO₃ ile zenginleştirilmiştir. %2 Ru-%10 K₂CO₃/C-EG

katalizörünün 300 ve 325°C’de CO dönüşümleri sırasıyla %64 ve 92 olarak belirlenmiştir.

Ahmed (2005) tarafından Cu-bazlı karışık oksit katalizörlerinin varlığında SGYR’nun deneysel ve modelleme çalışmaları yapılmıştır. 150-450°C, atmosferik basınç ve 1,5 mL Ru/TiO₂/Al₂O₃ katalizörü varlığında aktivite çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hidrokarbonun BR işlemi sonucunda elde edilen gaz karışımı (H₂, CO, H₂O, CO₂ ve N₂) model olarak seçilmiş olup 300°C’de %99’un üzerinde CO dönüşümü elde edilmesine rağmen bu sıcaklıkta CH₄ miktarının da fazla olduğu bildirilmiştir.

Sato ve ark. (2004) sürekli akışlı reaktörde katalizörsüz ortamda 1:0,03 H₂O:CO molar oranında farklı sıcaklık (380-440°C) ve basınç (100-300 bar) değerlerinde deneysel çalışmalar gerçekleştirmiştir. SGYR için $k = 10^{5,58 \pm 1,38} \exp(-1,16 \pm 0,19 \times 10^5/RT)/s$ kinetik modeli önerilmiştir.

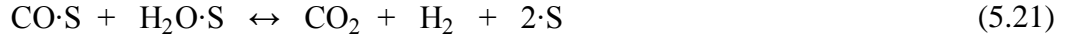
Sato ve ark. (2015) Ru/C, Pd/LaCoO₃ ve Fe₃O₄ gibi heterojen katalizörlerin kesikli reaktörde etkilerini araştırmış olup deneysel çalışmalar 400°C ve 0,1-0,5 g/cm³ su yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Ru/C varlığında metan oluşumu gözlenmiştir. CO dönüşümü artan yoğunlukla azalma eğiliminde olup 400°C ve 0,1 g/cm³ yoğunlukta CO dönüşümünün %25’in üzerinde olduğu belirtilmiştir.

Wade ve Lu (2011) 497-777°C, 240 bar ve katalizörsüz gerçekleştirdikleri reaksiyon sonucunda reaksiyon sabiti ve eşik enerjisini sırasıyla 2,512 x 10⁵ ve 1,325 x 10⁵ J/kmol olarak belirlemişlerdir.

Fe₃O₄-Cr₂O₃, CuZnO/Al₂O₃ katalizörlerini kinetik ifadeleri sözde-birinci derece veya üstel olarak tanımlanmıştır. Başka bir çalışmada ise farklı mekanizma ve kinetik ifadeler önerilmiştir. Uygun olanlarının Langmuir-Hinshelwood (LH) ve üstel hız ifadelerinin olduğu belirtilmiştir (Enick ve ark. 2000).

SGYR için LH tipi adsorptif mekanizma aşağıda verilmektedir (Keiski ve ark. 1996);





Yüzeyde adsorplanan reaktantların ($\text{CO}\cdot\text{S}$ ve $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{S}$) çarpışması sonucunda H_2 ve CO_2 elde edilir. Adsorpsiyon, desorpsiyon ve yüzey difüzyonu önemli rol oynar. Reaksiyon hızı her bir bileşenin yüzeyde tutunmasına bağlı olduğu halde hız daha karmaşık olup reaksiyon koşullarından da etkilenmektedir (Kolasinski 2008).

Literatürde LH mekanizması ve üstel ifadelerin kullanılmasıyla elde edilen reaksiyon hız eşitlikleri Çizelge 5.5’de verilmektedir.

Çizelge 5.5. Su-gaz yer değiştirme reaksiyonunda reaksiyon hız ifadesinin belirlenmesine ait literatür bilgileri

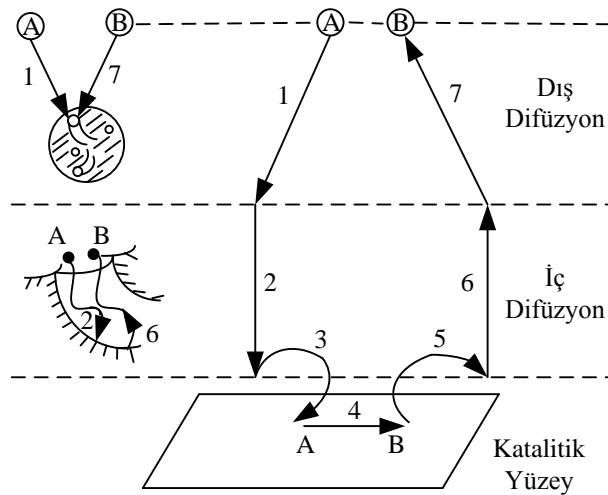
Mekanizma	Hız ifadesi	Kaynak
	$r_{\text{CO}} = k K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2\text{O}} \frac{(P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}}})}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2})^2} P_{\text{kat}}$	Puigjaner, 2011
Langmuir-Hinshelwood	$r_{\text{CO}} = k \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{C}_2\text{O}} P_{\text{H}_2}}{K_p}}{(1 + K_1 P_{\text{CO}} + K_2 P_{\text{H}_2\text{O}} + K_3 P_{\text{C}_2\text{O}} + K_4 P_{\text{H}_2})^2}$	Froment ve Bischoff 1990; Amadeo ve Laborde 1995
	$r_{\text{CO}} = k \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{C}_2\text{O}} P_{\text{H}_2}}{K_p}}{1 + K_1 P_{\text{H}_2\text{O}} + K_3 P_{\text{C}_2\text{O}}}$	Fiolitakis ve Hofmann 1983
	$r_{\text{CO}} = 10^{3,3} \exp(-\frac{0,95 \cdot 10^5}{RT}) [\text{CO}]^{0,71}$	Holtage ve ark. 1992
	$r_{\text{CO}} = 10^{7,2} \exp(-\frac{1,45 \cdot 10^5}{RT}) [\text{CO}]$	Rice ve ark. 1998
Üstel	$r_{\text{CO}} = 10^{11,3} \exp(-\frac{0,95 \cdot 10^5}{RT}) [\text{CO}]^{1,1} [\text{H}_2\text{O}]^{0,53}$	Keiski ve ark. 1996
	$r_{\text{CO}} = 10^{5,6} \exp(-\frac{11,6 \cdot 10^5}{RT}) [\text{CO}]$	Sato ve ark. 2004

5.2.3. SGRY Kinetiği

Katalizör genellikle reaksiyon hızını farklı bir moleküler yol (mekanizma) düzenleyerek değiştirir. Katalitik bir reaksiyonun oluşması için en az bir veya sıklıkla tüm reaktantların katalizör yüzeyi ile etkileşmesi gerekmektedir (Fogler 1999). Reaksiyon hız ifadesi katalitik mekanizmaya bağlı olup katalizör tipine göre çeşitli reaksiyon mekanizmaları öne sürülmüştür (Choi ve Stenger 2003; Puigjaner 2011).

Katalitik reaksiyon basamakları aşağıda belirtilmekte olup Şekil 5.5’de şematik olarak verilmektedir (Fogler 1999).

1. Reaktantların yığın akışkandan katalizörün dış yüzeyine kütle transferi (difüzyon);
2. Reaktantların katalizör gözeneklerine difüzyonu;
3. Reaktantın katalizör yüzeyinde adsorpsiyonu;
4. Katalizör yüzeyinde reaksiyon oluşumu;
5. Reaksiyon ürünün yüzeyden desorpsiyonu (serbest hale geçişi);
6. Ürünlerin gözeneklerin içinden gözenek ağzına difüzyonu;
7. Ürünlerin katalizör dış yüzeyinden yığın faza difüzyonu



Şekil 5.5. Heterojen katalizör yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon basamakları (Fogler 1999)

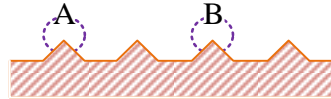
5.2.3.1 Adsorplayıcı mekanizma

Kemisorpsiyon, katalitik bir proses için gereklidir. S harfi, aktif merkezi yani üzerinde bir atom, molekül ya da kompleksin adsorbe olmadığı boş merkezi ifade eder. S'nin diğer bir harf ile kombinasyonu (örneğin A·S), A'nın bir biriminin S üzerinde adsorplanacağı anlamına gelir. A, bir atom ya da bir molekül olabilir. A'nın S üzerinde adsorpsiyonu aşağıdaki gibi ifade edilir:



Birim kütle başına aktif merkez sayısının Avagadro sayısına bölümü katalizörün birim kütle başına aktif merkezin toplam molar konsantrasyonuna eşittir ve C_t (mol/g katalizör) olarak ifade edilir. Boş merkezlerin molar konsantrasyonu ise C_v ile gösterilmekte olup birim kütle başına katalizörün içerdiği boş merkezlerin Avagadro sayısına bölümüdür. Katalizatör deaktivasyonu olmadığında, aktif merkezlerin toplam konsantrasyonunun sabit kaldığı varsayılır.

Kavramsal olarak A ve B bileşenlerinin iki merkezde tutunmasını gösteren model Şekil 5.6'da verilmektedir.



Şekil 5.6. Boş ve dolu merkezler (Fogler 1999)

Şekil 5.6'da verilen sistem için bölgelerin toplam konsantrasyonu (5.23) eşitliğindeki gibidir.

$$C_t = C_v + C_{A \cdot S} + C_{B \cdot S} \quad (5.23)$$

Bu eşitlik merkez dengesini ifade eder.

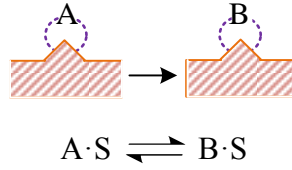
5.2.3.2 Yüzey reaksiyonu

A'nın katalizör yüzeyinde adsorpsiyon hızı;

$$r_{AD}=k_A(P_A C_v - \frac{C_{A \cdot S}}{K_A}) \quad (5.24)$$

Reaktant katalizör yüzeyinde adsorlandıktan sonra birkaç şekilde tepkimeye girerek ürün oluşturmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda verilmektedir.

- ⊕ *Tek merkezli mekanizma:* Yüzey tepkimesinde, sadece reaktantın adsorlandığı aktif merkez yer alır. Örneğin, adsorbe olmuş bir A molekülü, doğrudan tutunduğu merkez üzerinde izomerleşebilir (Şekil 5.7).



Şekil 5.7. Tek merkezli reaksiyon mekanizması (Fogler 1999)

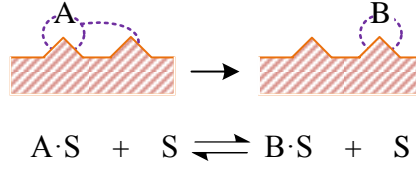
Reaksiyon mekanizmasındaki her bir basamak basit reaksiyon olduğundan yüzey reaksiyon hızı (5.25) eşitliğinde verildiği gibidir.

$$r_S=k_S(C_{A \cdot S} - \frac{C_{B \cdot S}}{K_S}) \quad (5.25)$$

K_S yüzey reaksiyonu denge sabitidir.

$$K_S = \frac{k_S}{k_{-S}} \quad (5.26)$$

- ⊕ *Çift merkezli mekanizma:* Yüzey reaksiyonu, adsorbe olan reaktantın diğer bir merkezle ürün oluşturmak için etkileşime girdiği çift merkezli bir mekanizma olabilir.

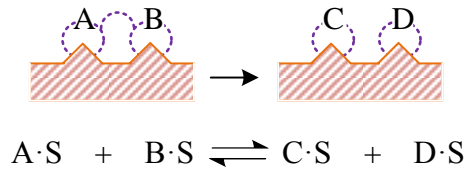


Şekil 5.8. Çift merkezli reaksiyon mekanizması (Fogler 1999)

Örneğin, adsorbe olmuş A ile bitişiğindeki boş bir merkez reaksiyona girerek üzerinde ürünün adsorbe olduğu bir merkez ve boş merkez elde edilir. Reaksiyon hız ifadesi ise aşağıda verilmektedir.

$$r_S = k_S \left(C_{A \cdot S} C_v - \frac{C_{B \cdot S} C_v}{K_S} \right) \quad (5.27)$$

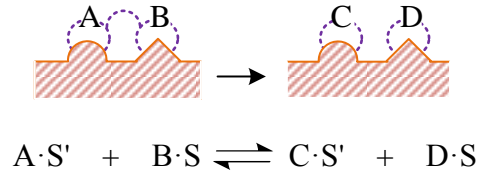
Çift merkezli mekanizmaya ait diğer bir örnek de adsorbe olmuş iki tür arasındaki reaksiyondur (Şekil 5.9).



Şekil 5.9. Adsorbe iki tür arasındaki çift merkezli reaksiyon mekanizması (Fogler 1999)

$$r_S = k_S \left(C_{A \cdot S} C_{B \cdot S} - \frac{C_{C \cdot S} C_{D \cdot S}}{K_S} \right) \quad (5.28)$$

Üçüncü çift merkezli mekanizma ise farklı türdeki S ve S' bölgeleri üzerine adsorbe olmuş iki türün reaksiyonudur (Şekil 5.10).



Şekil 5.10. Farklı iki aktif merkezli reaksiyon mekanizması (Fogler 1999)

$$r_S = k_S \left(C_{A \cdot S'} C_{B \cdot S} - \frac{C_{C \cdot S'} C_{D \cdot S}}{K_S} \right) \quad (5.29)$$

Tek ve çift merkezli mekanizmalarda yürüyen tepkimelerin kinetiği LH modeli ile açıklanmaktadır. Her bir reaktant katalizör yüzeyinde adsorplanır (Wijngaarden ve ark. 1998, Kolasinski 2008).

5.2.3.3 Desorpsiyon

Katalizör yüzeyinde adsorplanan reaksiyon ürünleri daha sonra desorbe olur (Fogler 1999).



C'nin desorpsiyon hızı;

$$r_{DC} = k_D \left(C_{C \cdot S} - \frac{P_C C_V}{K_{DC}} \right) \quad (5.31)$$

K_{DC} desorpsiyon denge sabitidir.

5.3. Süperkritik Su Gazlaştırma ile Yapılan Çalışmalar

Antal ve ark. (2000) patates atığının süperkritik su ortamında gazlaştırılmasında borusal reaktör kullanmışlardır. Reaksiyon 650°C ve 220 bar'da gerçekleştirilmiş olup H_2 'nin mol kesri 0,33 olarak belirlenmiştir.

Rashidi ve Tavasoli (2014) süperkritik su ortamında şeker kamışı küspesinin farklı sıcaklık (400-520°C), süre (5-30 dk) ve küspe miktarlarında (0,05-0,25 gr) katalizörsüz ortamda gazlaştırmasını çalışmıştır. 20 dk ve 0,05 g küspe miktarında sıcaklığın 400'den 520°C arttırılmasıyla H₂ veriminin 3,73 mol/kg küspe'den 5,53 mol/kg küspe'ye arttığı belirlenmiştir.

Ding ve ark. (2014a) suyun süperkritik koşullarında selüloz ve çamın gazlaştırmasını incelemiştir. Ni/CeO₂/Al₂O₃, KOH, kalsine dolomit ve kalsine olivin gibi farklı katalizörler varlığında sıcaklık (400, 470 ve 550°C) ve biyokütle oranının (%12,5-25) etkisi araştırılmıştır. Katalizörsüz gerçekleştirilen deneyler sonucunda selülozun gazlaştırılmasında biyokütle:su oranının %25'den %12,5'e düşürülmesiyle 400, 470 ve 550°C için H₂ verimi sırasıyla %44 (0,72 mol H₂/kg glikoz), %11 (0,80 mol H₂/kg glikoz) ve %22 (1,16 mol H₂/kg glikoz) oranında arttığı tespit edilmiştir. KOH varlığında selülozun katalitik gazlaştırılması (%25 biyokütle oranı ve 400°C) katalizörsüz sonuçlarla kıyaslandığında H₂ veriminin %194 oranında arttığı belirlenmiştir. Benzer reaksiyon koşullarında, Ni/CeO₂/Al₂O₃ ve dolomitin H₂ verimini sırasıyla %30,70 ve %28,30 oranında arttırdığı tespit edilmiştir. Selülozün gazlaştırılmasıyla elde edilen optimum deney koşullarında gerçek biyokütlenin (çam) gazlaştırılması çalışılmış olup katalizör tipine bağlı olarak H₂ veriminin model bileşenle elde edilen sonuçlara göre %20,00-41,40 oranında azaldığı belirlenmiştir.

Ding ve ark. (2014b) 30 dk reaksiyon süresi ve farklı sıcaklıklarda (400-500°C) glikozun gazlaştırılmasında NaOH ve Ni bazlı (Ni/aktive C, Ni/MgO, Ni/CeO₂/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃) katalizörlerin etkisini araştırmıştır. H₂ verimini arttırmak için en iyi aktiviteye sahip katalizör NaOH olarak belirlenmiş olup 400°C ve %25 biyokütle oranında elde edilen H₂ verimi (1,20 mol/kg glikoz) katalizörsüz gerçekleştirilen deneylere oranla %135 oranında arttığı bildirilmiştir.

Madenoğlu ve ark. (2013) suyun kritik altı ve kritik üstü koşullarında glikozun gazlaştırılmasını araştırmışlardır. Deneysel çalışmalar kesikli reaktörde 400-600°C, 200-425 bar ve 1 sa reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiş olup katalizörün etkisi (K₂CO₃) belirlenmiştir. 600°C, 200 bar'da karbon gazlaştırma etkinliği %94,00, H₂ verimi ise 21,48 mol/ kg glikoz olarak belirlenmiştir.

Yu-Wu ve ark. (2013) kesikli reaktörde glikozun bozunma kinetiğini araştırmıştır. Süperkritik koşulların altında glikozun tamamen reaksiyona girdiği belirlenmiştir. 600°C, 250 bar, 60 dk, %5 biyokütle oranı ve %0,5 katalizör varlığında H₂ verimi 8,30 mol/kg glikoz olarak tespit edilmiştir.

Chuntanapum ve Matsumura (2010) glikozun 300-400°C ve 250 bar basınçta gazlaştırmasında katı oluşum mekanizmasını incelemiştir. 5-hidroksimetilfulfuralın (HMF) katı oluşumunda ara ürün olduğunu ileri sürmüşler. Glikoz ve HMF ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda katı oluşumları karşılaştırılmıştır. Glikozdan elde edilen katının HMF'nin iki katı olduğu ve diğer bozunma ürünlerinin katı oluşum mekanizmasını etkilediği belirlenmiştir.

Aixia ve ark. (2009) fıstık kabuğu, talaş ve samanın kesikli reaktörde süperkritik ve kritikaltı koşullarda Raney-Ni ve Ca(OH)₂+Raney-Ni ile gazlaştırılmasını çalışmışlardır. Raney-Ni katalizörüne Ca(OH)₂ eklendiğinde katalitik etkinin arttığı aynı zamanda artan sıcaklıkla H₂ miktarının arttığı CH₄ ve CO₂ miktarlarının ise azaldığı bildirilmiştir.

Wahyudiono ve ark. (2008) ligninin süperkritik ve kritik bölge civarında (350-400°C) kesikli reaktörde parçalanmasını incelemiştir. Sıcaklığın artmasıyla oluşan CO₂ ve H₂ oranı önemli ölçüde artmaktayken CH₄ miktarında ise azalma olduğu gözlenmiştir.

Guan ve ark. (2008) yılında yaptıkları çalışmada Ca(OH)₂'in su-gaz yer değiştirme reaksiyonunu zenginleştirip H₂ ve CO₂ miktarını arttırarak CO oluşumunun azalttığını belirtmişlerdir. Aynı zamanda Ca(OH)₂ CO₂'i absorpladığı için H₂ ve CO₂ birbirinden ayrılarak hidrojen zengin gaz elde edilmiştir.

Yanık ve ark. (2008) farklı biyokütlelerin (mısır koçanı, ayçiçeği sapı ve tabakane atığı) K₂CO₃, Trona, Raney/Ni ve kırmızı çamur varlığında süperkritik su ortamında gazlaştırması çalışmıştır. Kesikli reaktörde 500°C sıcaklıkta yapılan deneyler sonucunda biyokütle türüne bağlı olarak 4,05 ve 4,65 mol H₂/kg biyokütle verim elde edilmiştir.

Guo ve ark. (2007) selülozden H₂ eldesinde Ca(OH)₂'i kullanmışlardır. 500°C, 260 bar, 20 dk kesikli reaktörde katalizör varlığında H₂ veriminin

katalizörsüz gerçekleştirilen reaksiyondan yaklaşık 2 kat fazla olduğu belirlenmiştir.

Qian (2007) odunsu biyokütle kullanarak 380°C ve Na₂CO₃ eşliğinde gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda %5,4 oranında sıvı ürün olduğu ve bu ürünün üst ısıl değerinin 30,1 MJ/kg olduğu tespit edilmiştir.

D'Jesús (2006) NiO+Cr+Mo varlığında sürekli reaktör kullanarak 305 sn reaksiyon süresinde 700°C sıcaklık ve 250 bar basınçta mısırdan %34,37 H₂ elde etmiştir.

Hao ve ark. 500°C, 270 bar ve 20 dk'da Ru/C eşliğinde gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda 16,68 mol H₂/kg selüloz ve 12,65 mol H₂/kg talaş verimi elde etmişlerdir (Hao ve ark. 2005).

Yoshida ve ark. (2004) suyun süperkritik koşullarında (400°C ve 250 bar) kesikli reaktörde selüloz, lignin ve selüloz:lignin (3:1) karışımının gazlaştırılmasını çalışmalarıdır. Ligninin gazlaştırılmasının zor olduğunu vurgulamışlardır.

Shabaker ve Dumesic (2004) etilen glikolün Raney Ni-Sn katalizörü varlığında H₂ eldesi ile yaptıkları çalışmada gazlaştırma sıcaklığının 227°C uygun olduğunu belirlemiştir. Ayrıca H₂ oluşum hızında değişme olmaksızın metan oluşum hızının azaldığını belirlemiştir.

Sasaki ve ark. (2002) selebiyozun bozunma reaksiyonuyla ilgili yapılan kinetik çalışmada, suyun kritik altı ve süperkritik koşullarında azalan basınçla, hidroliz reaksiyonunun toplam bozunma reaksiyon hızını azalttığı, retro-aldol kondenzasyon reaksiyonunu ise büyük ölçüde arttırdığı belirtilmiştir. Retro aldol kondenzasyon hızı birinci derece hız ifadesi ile tanımlanmış ve kinetik parametreler belirlenmiştir. Selebiyozun hidrolizi açısından ikinci derece hız ifadesi tanımlanmış olup aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü belirlenmiştir.

Watanabe ve ark. (2002) süperkritik su ortamında biyokütleden H₂ eldesinde zirkonyumun uygun katalizör olduğunu tespit etmişlerdir.

Schmieder ve ark. (2000) organik atıkların 250 bar ve 600°C'de KOH ve K₂CO₃ varlığında tamamen gazlaştığını bildirmiş olup H₂'ce zengin gaz elde etmişlerdir.

Çizelge 5.6. Biyokütlenin süpekritik su ortamında gazlaştırılması ile ilgili yapılan çalışmalar

Biyokütle	Reaktör Tipi	Biyokütle oranı, %	Sıcaklık °C	Basınç bar	Süre dk	Katalizör tipi	Katalizör miktarı, %	H ₂ verimi mol/kg biyokütle	Kaynak
Şeker kamışı küspesi	Kesikli	2,25	520	-	20	-	-	5,53	Rashidi ve Tavasoli 2014
Glikoz	Kesikli	12,50	550	-	30	NaOH	20,00	1,16	Ding ve ark. 2014a
Glikoz	Kesikli	25,00	400	-	30	NaOH	20,00	1,20	Ding ve ark. 2014b
Glikoz	Kesikli	5,00	600	250	60	K ₂ CO ₃	0,50	8,30	Yu-Wu ve ark. 2013
Glikoz	Kesikli	7,40	600	200	60	K ₂ CO ₃	10,00	21,48	Madenoğlu ve ark. 2013
Ayçiçek sapı	Kesikli					K ₂ CO ₃		9,68	
						Trona		9,39	
						Raney/Ni		7,99	
						Kırmızı çamur		8,09	
						K ₂ CO ₃		7,96	
Mısır koçanı	Kesikli	5,05	500	-	-	Trona	0,50	11,88	Yanık ve ark. 2008
						Raney/Ni		3,47	
						Kırmızı çamur		5,65	
						K ₂ CO ₃		9,00	
Tabakhane atığı	Kesikli					Trona		7,53	
						Kırmızı çamur		5,17	

Çizelge 5.6. (Devam) Biyokütlenin süpekritik su ortamında gazlaştırılması ile ilgili yapılan çalışmalar

Biyokütle	Reaktör Tipi	Biyokütle oranı, %	Sıcaklık °C	Basınç bar	Süre dk	Katalizör tipi	Katalizör miktarı, %	H₂ verimi mol/kg biyokütle	Kaynak
Glikoz	Kesikli	9,10	500	260	20	Ca(OH) ₂	16,00	9,00	Guo ve ark. 2007
Mısır	Sürekli	-	700	250	5,08	NiO+Cr+Mo	-	34,75	D'Jesús 2006
Selüloz	Kesikli	-	500	270	20	Ru/C	-	16,68	Hao ve ark. 2005
Talaş	Kesikli	-	500	270	20	Ru/C	-	12,65	Hao ve ark. 2005
Selüloz								10,00	
Selüloz:lignin (3:1)	Kesikli	-	400	250	20	Ni	0,04	4,75	Yoshida ve ark. 2004
Lignin								1,05	
Patates atığı	Sürekli	-	650	220	-	-	-	0,33	Antal ve ark. 2000

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde kullanılan kimyasallar, cihazlar ve deneysel çalışmaların yöntemleri hakkında bilgi verilmektedir.

6.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Materyal, Kimyasal Madde ve Cihazlar

6.1.1. Materyal

Deneysel çalışmalarda çips fabrikasının patates atığı kullanılmış olup FritoLay, Kocaeli'nden sağlanmıştır.

6.1.2. Kimyasal Maddeler

Asetik asit	Merck, $\geq\%99$
Ca(OH) ₂	Sigma-Aldrich, $\geq\%96$
CaCO ₃	Fluka, $\geq\%99$
Ru/C (%5)	Alfa Aesar
Diklorometan	Merck, $\geq\%99,8$
Dietileter	Merck, $\geq\%99,7$
Hekzan	Merck, $\geq\%96,0$
Hidroklorik asit	Merck, %37
Ksilen	Merck, $\geq\%98,5$
Nitrik asit	Merck, %70
Perklorik asit	Merck, %70

6.1.3. Kullanılan Cihazlar

Yüksek Sıcaklık-Yüksek Basınç Reaktörü (Parker Autoclave Engineers)

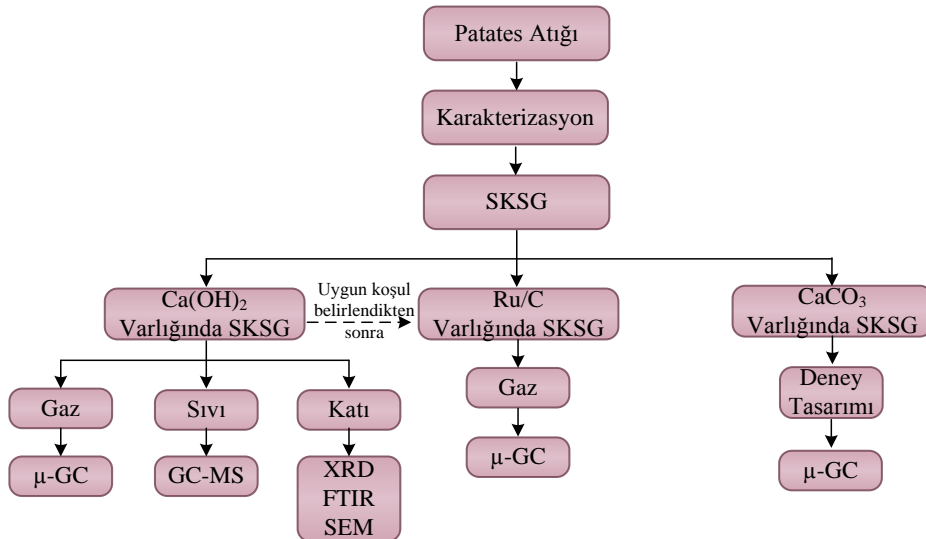
Yüksek Sıcaklık-Yüksek Basınç Reaktörü (PARR 4853)

Mikro-Gaz Kromatografi Cihazı (SRA T-3000)

Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi (HP 6890)
Fourier Dönüşümlü Infrared (Perkin Elmer Spektrum 100)
Spektrofotometresi (Perkin Elmer Spektrum 100)
X-Işınları Difraktometresi (Rigaku Rint 2200)
Taramalı Elektron Mikroskobu (Evo 50)
Kaplama Cihazı (Agar)
Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (Varian 720 ES)
Termal Analizatör (Netzsch STA 409 PG)
Hassas Terazi (Ohaus EP214C)
Kalorimetre Bombası (IKA C200)
Mikrodalga Numune Hazırlama Ünitesi (Cem Mars 5)
Elementel Analiz Cihazı (Leco TruSpec CHN)

6.2. Deneysel Yöntem

Bu bölümde biyokütlenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan yöntemler verilmiştir. Aynı zamanda süperkritik su ortamında biyokütlenin gazlaştırılmasına etki eden parametreler belirtilmiş olup deneysel işlem basamakları Şekil 6.1’de verilmektedir.

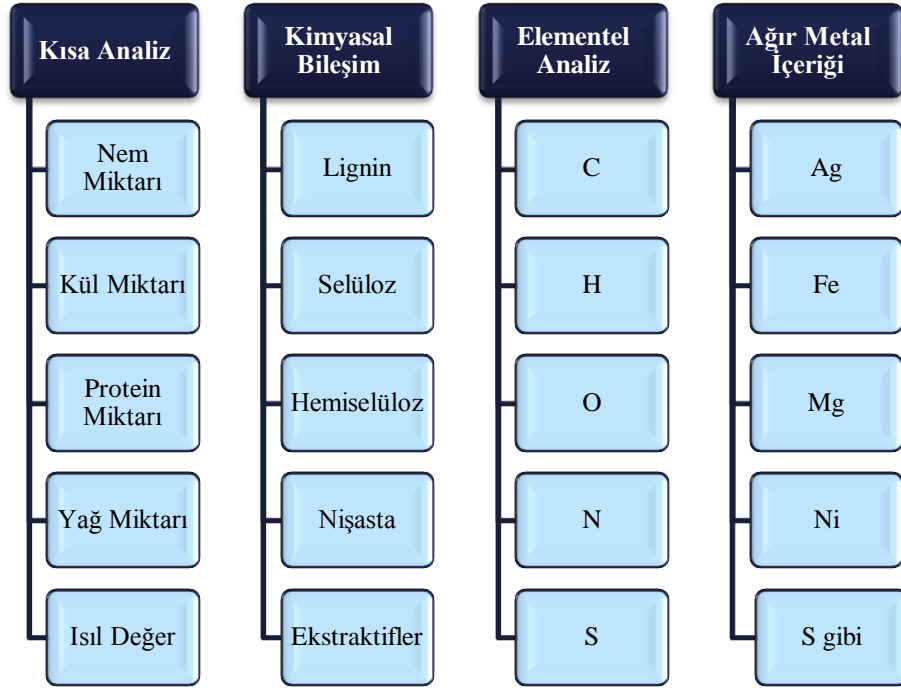


Şekil 6.1. Deneysel işlem basamakları

Biyokütlenin gazlaştırılmasında H₂ verimini arttıran su gaz yer değiştirme reaksiyonunun kinetik analizi ve seçilen reaksiyon parametreleri belirtilmiştir.

6.2.1. Kullanılan Biyokütlenin Özellikleri

Biyokütlenin karakterizasyonu standart yöntemlere göre gerçekleştirilmiştir (şekil 6.2).



şekil 6.2. Biyokütlenin karakterizasyonu

6.2.1.1 Nem tayini

Yaklaşık 10 g tartılan bitki materyalinin üzerine 100 mL suyla doyurulmuş ksilen ilave edildikten sonra geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Dereceli tüpte toplanan ksilen ve su fazları tamamen ayrıldıktan sonra dip kısmında bulunan su miktarı belirlenerek yüzde nem miktarı hesaplanmıştır (Helrich 1990).

6.2.1.2 Kül tayini

İnorganik maddelerin belirlenmesi için uygulanan kül miktar tayini 550°C sıcaklığa ayarlanan kül fırınında gerçekleştirilmiştir (TS 2131 ISO 928).

6.2.1.3 Protein tayini

Biyokütlenin içerdiği protein miktarı elementel analiz sonucunda bulunan azot miktarının 6,25 (protein faktörü) ile çarpılması ile belirlenmiştir (TS 1748).

6.2.1.4 Yağ miktarı tayini

Materyalin içerdiği yağ miktarı Soxhlet ekstraktörü ile hekzan kullanılarak belirlenmiştir. Sıcak çözücü ile katı sürekli temas halindedir. Öğütülmüş tohumda bulunan yağ tükenene kadar ekstraksiyon işlemine devam edilmiş olup işlem tamamlandıktan sonra döner buharlaştırıcıda düşük basınç altında yağ sabit tartıma gelene dek çözücü uzaklaştırılmıştır ve yağ verimi kuru madde bazında hesaplanmıştır (Furniss ve ark. 1989; Kotnik ve ark. 2006).

6.2.1.5 Isıl değer

Biyokütlenin ısı değeri kalorimetre bombası ile belirlenmiştir (ASTM D240-14).

6.2.1.6 Elementel analiz

Biyokütle ile reaksiyon sonucu elde edilen katı ve sıvı ürünlerin elementel bileşimi (C, H, N, S ve O) LECO TruSpec elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir (ASTM D 5373-02; ASTM D 4239-05).

6.2.1.7 Ağır metal bileşimi

105°C’de etüvde kurutulan biyokütleden 0,5 g tartılarak numune kabına konulup mikrodalga yakma sisteminde basınç altında 1:3 oranında HClO₄:HNO₃ asit karışımıyla yakıldıktan sonra ICP-OES cihazı ile ağır metal konsantrasyonları (K, Na, Ca, As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn v.s.) belirlenmiştir (Cicek ve Kopalal 2003).

6.2.1.8 Biyokütlenin kimyasal bileşimi

Holoseülüz miktar tayini:

1 g numune balona tartılıp 150 mL distile su, 1 g NaClO₂ ve 0,2 mL asetik asit eklenmiştir. Karışım geri soğutucu altında 1 saat boyunca 70-80°C’de bekletilip 1 g NaClO₂ ve 0,2 mL asetik asit eklendikten sonra kaynamaya bırakılmıştır. Numune süzöldükten sonra asitliği giderilene kadar (pH=7) sıcak su ile yıkanmış ve etüvde sabit tartıma gelene kadar bekletilmiştir (Djarwanto 2010).

$$\text{Holoseülüz miktarı, \%} = \frac{\text{Sabit tartımdan sonraki kalıntı}}{\text{Başlangıçtaki numune miktarı}} 100 \quad (6.1)$$

Selüloz miktar tayini:

1 g (m₁) numuneye 10 mL %80’lik asetik asit ve 1,5 mL HNO₃ eklenip 20 dakika geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Karışım daha sonra etüvde sabit tartıma gelene kadar bekletilmiştir (m₂). Kalıntı önceden sabit tartıma gelen krozeeye alınıp 650°C’de 6 saat yakılmış ve tartımı alınmıştır (m₃) (Ahmed ve ark. 2010).

$$\text{Selüloz miktarı, \%} = \frac{m_2 - m_3}{m_1} 100 \quad (6.2)$$

Hemiselüloz miktar tayini:

Hemiselüloz miktarı holoselüloz miktarından selüloz miktarının çıkartılmasıyla belirlenmiştir.

Lignin miktar tayini:

1 g (m_1) numuneye 70 mL H_2SO_4 çözeltisi (%1,25 v/v) eklendikten sonra 2 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Karışım filtrasyon işlemine tabi tutulduktan sonra 30 mL %72'lik H_2SO_4 çözeltisi eklenmiştir. Kalıntı etüvde sabit tartıma gelene kadar bekletilmiş (m_2) ardından krozeyle alınarak $650^\circ C$ 'de 4 saat yakılmış ve tartımı alınmıştır (m_3) (Ahmed ve ark. 2010).

$$\text{Lignin miktarı, \%} = \frac{m_2 - m_3}{m_1} 100 \quad (6.3)$$

Nişasta tayini:

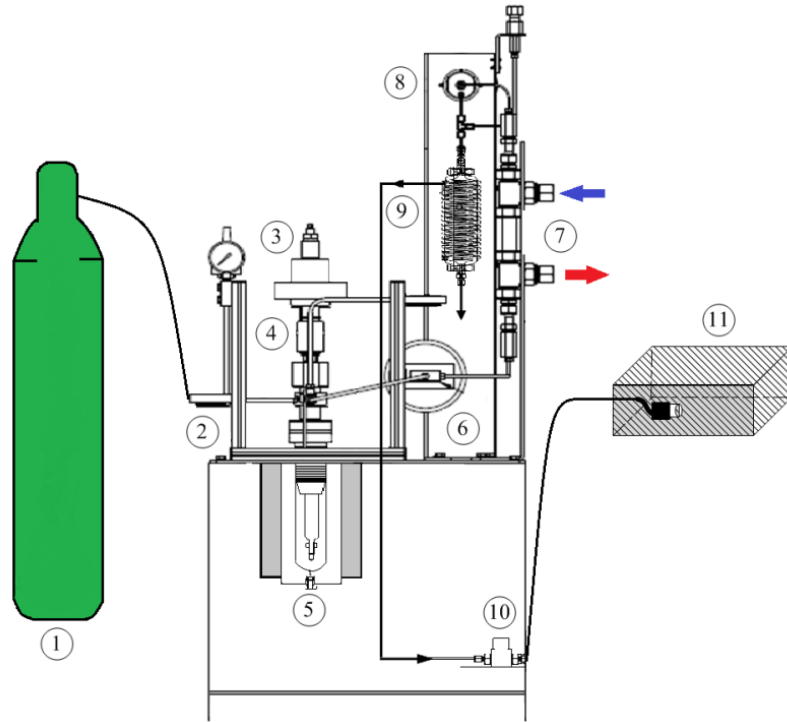
Toz haline getirilmiş 50 mg numuneye 1 mL saf su eklenerek santrifüj işlemine tabi tutulmuş ve 10 dakika boyunca buz banyosunda bekletilmiştir. Daha sonra tekrar santrifüjlenip 10 dakika daha buz banyosunda bekletilmiştir. 12000g'de 5 dakika santrifüjlenip üst faz ayrılmıştır. Pigmentlerin uzaklaştırılması için katı daha sonra %95'lik etanol ile yıkanmış ardından 1 mL etanol eklenerek $70^\circ C$ sıcaklıkta 10 dakika bekletilmiştir. Daha sonra 12000g'de 10 dakika santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Üst faz uzaklaştırılıp katının rengi açılana kadar etanolle yıkanmış ve ardından 2 mL 6N HCl eklenerek 1 saat boyunca $5^\circ C$ sıcaklıkta bekletilmiştir. 20 dakika 12000 g'de santrifüj işlemine tabi tutulduktan sonra üst faz 50 mL'lik balona alınmıştır. 2 mL HCl eklenerek $5^\circ C$ 'de 1 saat daha bekletilmiştir. Santrifüj işleminden sonra üst faz balona alınmıştır. Karışıma 16 mL metanol eklenerek $5^\circ C$ 'de 1 gece boyunca bekletilmiştir. Ardından 12000 g'de 10 dakika santrifüj işlemine tabi tutulup çöken nişasta ayrılarak kurutulmuştur (Richter ve ark. 2009).

6.2.2. Termal Analiz

Patates atığı ve model bileşeni olan nişastanın ısıl davranışları termogravimetrik analiz ile belirlenmiştir. 100 μL 'lik Al_2O_3 krozede 45 mg numune tartılarak 30 mL/dk azot akış hızında 10°C/dk ile 900°C'ye ısıtılıp numunelerin ısı karşısında gösterdiği davranışlar belirlenmiştir..

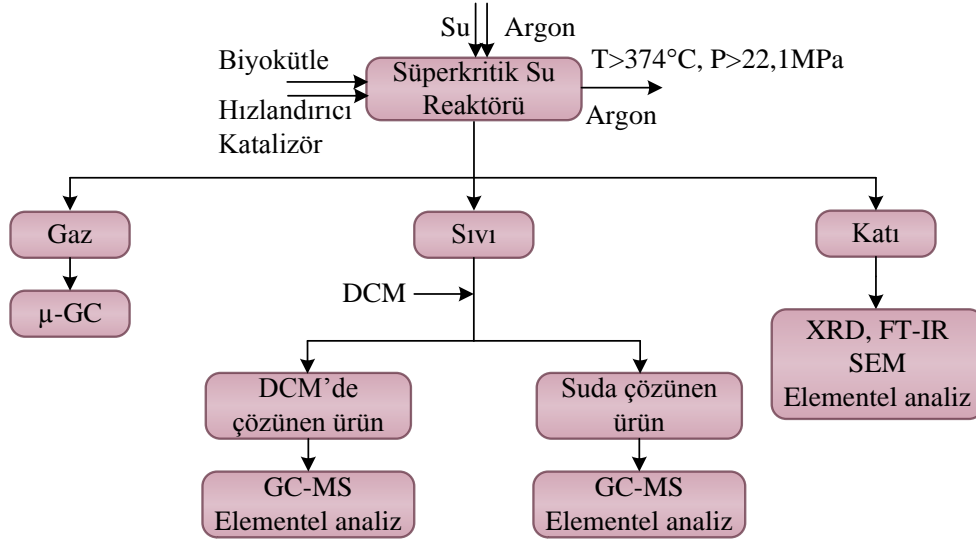
6.2.3. Süperkritik Su Gazlaştırma

Süperkritik su ortamında patates atığının gazlaştırılmasında kullanılan kesikli gazlaştırma sistemi *Parker Autoclave Engineers* tarafından üretilmiş olup, Inconelden mamul yüksek sıcaklık (700°C), yüksek basınç (350 bar) reaktörün iç hacmi 200 mL'dir (Şekil 6.3).



Şekil 6.3. Süperkritik su gazlaştırma sistemi, 1-argon, 2-gaz süpürücü hat, 3-karıştırıcı motoru, 4-karıştırıcı, 5-reaktör, 6-vana, 7-yoğuşturucu, 8-geri basınç regülatörü, 9-gaz-sıvı ayırıcı, 10-kontrollü akış ölçer, 11- μ -GC

Farklı hızlandırıcı/katalizör ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 ve Ru/C) varlığında suyun süperkritik koşullarında biyokütlenin gazlaştırma reaksiyonu ile ürün ayırım basamakları Şekil 6.4’de verilmektedir.



Şekil 6.4. Reaksiyon koşulları ve elde edilen ürünlerin tanımlama basamakları

Biyokütle ve hızlandırıcı/katalizör ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , Ru/C) reaktöre yüklendikten sonra sistemden 5 dakika boyunca argon geçirilerek içerisindeki hava süpürülmüştür. Sisteme entegre kontrol ünitesi ile reaktörün sıcaklık ve basıncı denetlenmiştir. Reaktör çalışma sıcaklığına ulaştıktan sonra belirlenen reaksiyon süresi tamamlanınca kontrol ünitesi yardımıyla selenoid vana açılarak reaksiyon ürün karışımının ısı değiştirici ve basınç düşürücülerden geçirilerek gaz-sıvı ayırıcı (GSA) ünitesinde toplanması sağlanmıştır. Ayrılan gaz ürün miktarı kütleli akış ölçer ile tespit edilip kompozisyonu sisteme bağlı mikro gaz kromatografisi (μ -GC) analizi ile belirlenmiştir. GSA’dan alınan sıvı ürün diklorometan (DCM) ve suda çözünen olmak üzere 2 ayrı ürün elde edilmiştir. Bu ürünlerin kompozisyonları gaz kromatografisi kütle spektroskopisi (GC-MS) analizi ile belirlenmiştir. En son olarak katı ürün reaktör içersinden alınmıştır.

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışma koşulları Çizelge 6.1’de verilmektedir.

Çizelge 6.1. Deneysel çalışma koşulları

Hızlandırıcı, Katalizör	Hızlandırıcı/Katalizör Oranı, %	Sıcaklık °C	Basınç bar	Süre dk	Biyokütle Oranı, %		
Ca(OH) ₂	30	400	270	30	2,50		
		450					
		500					
		550					
		600					
	600	220	270	30			
		270					
		290					
	600	0	270	20			
				30			
				60			
	0	10	600	270		30	
							20
	30	50	400	270		30	
70							
20	0	600	270	30	1,00		
					1,75		
					2,50		
					5,00		
Ru/C	20	600	270	30	1,75		
Ru/C:Ca(OH) ₂							
CaCO ₃	30	600	270	10	1,75		
				30			
	30	600		30			
		400		10			
	10	400		270		10	
		600					
		400					
	20	0		500		270	30
20							

Gazlaştırmada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ varlığında parametrik çalışma yapılarak uygun reaksiyon koşulu belirlenmiştir. Bu koşulda Ru/C ve Ru/C: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ katalizörlerinin etkinlikleri araştırılmıştır. Kalsiyum bazlı diğer bir hızlandırıcı olan CaCO_3 ile deney tasarımı yapılarak optimum koşul belirlenmiştir.

Gazlaştırma ürünlerinin (katı, suda çözünen ve DCM'de çözünen sıvı ürün) verimleri (6.4), (6.5) ve (6.6) eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Katı verimi, \%} = \frac{\text{Reaktörden alınan katı madde miktarı, g}}{\text{Başlangıçtaki madde miktarı, g}} 100 \quad (6.4)$$

$$\text{DCM'de çözünen ürün verimi, \%} = \frac{\text{DCM'de çözünen madde miktarı, g}}{\text{Başlangıçtaki madde miktarı, g}} 100 \quad (6.5)$$

$$\text{Suda çözünen ürün verimi, \%} = \frac{\text{Suda çözünen madde miktarı, g}}{\text{Başlangıçtaki madde miktarı, g}} 100 \quad (6.6)$$

6.2.3.1 Veri yorumlama

Suyun süperkritik koşullarında biyokütlenin gazlaştırılma performansını değerlendirmek için gaz verimi, gazlaştırma etkinliği (GE), karbon gazlaştırma etkinliği (KGE) ve hidrojen gazlaştırma etkinliği (HGE) belirlenmiştir.

Biyokütlenin gaz ürüne dönüşüm oranını ifade eden gazlaştırma etkinliği (GE) (6.8) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Beslemedeki karbonun molü başına gaz karışımındaki toplam karbonun molünü ifade eden karbon gazlaştırma etkinliği (KGE) (6.9) eşitliği ile beslemedeki hidrojenin molü başına gaz karışımındaki toplam hidrojenin molünü ifade eden hidrojen gazlaştırma etkinliği (HGE) (6.10) eşitliğine bağlı olarak belirlenmiştir (Chakinala ve ark. 2010, Guo ve ark. 2010a, Cao ve ark. 2015).

$$\text{Gaz verimi } \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right) = \frac{\text{Gaz ürün miktarı, mol}}{\text{Biyokütle, kg}} \quad (6.7)$$

$$\text{GE (\%)} = \frac{\text{Gaz ürün miktarı, g}}{\text{Biyokütle, g}} 100 \quad (6.8)$$

$$\text{KGE (\%)} = \frac{\sum_i n_{C,i}}{n_{C,\text{biyoküt}}le} 100 \quad (6.9)$$

$$\text{HGE (\%)} = \frac{\sum_i n_{H,i}}{n_{H,\text{biyoküt}}le} 100 \quad (6.10)$$

$n_{C,\text{biyoküt}}le$ ve $n_{H,\text{biyoküt}}le$ biyokütlerdeki karbon ve hidrojenin molü iken $n_{C,i}$ ve $n_{H,i}$ reaksiyon sonrasında elde edilen gaz ürün karışımındaki karbon ve hidrojenin molünü ifade etmektedir.

Gaz karışımının alt ısı değeri (LHV) (6.11) eşitliği kullanılarak belirlenmiştir (Ding ve ark. 2014a; Ahmed ve ark. 2014).

$$\text{LHV} = (30,0\text{CO} + 25,7\text{H}_2 + 85,4\text{CH}_4 + 151,3\text{C}_n\text{H}_m) * 4,2 \quad (6.11)$$

CO, H₂, CH₄ ve C_nH_m gaz kompozisyonu olup C_nH_m metan dışındaki hidrokarbonların molar konsantrasyonlarını ifade etmektedir.

Biyokütlenin içerdiği karbonun ne kadarının reaksiyon sonrasında ürünlere dönüştüğünü gösteren karbon dengesi (6.12) eşitliğine bağlı olarak hesaplanmıştır.

$$C_{\text{denge}} (\%) = \frac{C_G + C_S + C_B + C_K}{C_{PA}} 100 \quad (6.12)$$

C_G, C_S, C_B, C_K ve C_{PA} sırasıyla gaz, suda çözünen sıvı ürün, DCM'de çözünen sıvı ürün, katı ve biyokütlenin karbon miktarıdır (Ondze ve ark. 2015).

6.2.3.2 Plackett-Burman deney tasarımı

Bu yöntem, herhangi bir süreçte meydana gelebilecek sorunlara karşı etkinliği belirlemek amacıyla tasarlanmıştır (Aytar ve ark. 2013). “n” sayıda değişkenin ürün eldesi üzerine etkisinin “n+1” sayıda deneme ile belirlenmesine olanak sağlar (Özkan ve ark. 2013). Bu açıdan hızlı, güvenilir ve ekonomik sonuç elde etmek için sıkça tercih edilen bir yöntemdir.

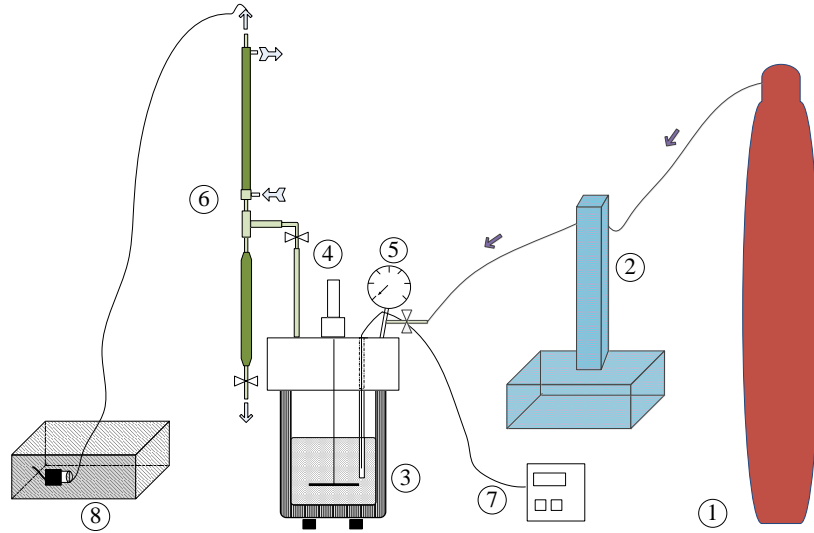
Plackett-Burman deney tasarımı birinci derece regresyon modeline dayanır.

$$Y = \alpha + \sum \beta_i X_i \quad (6.13)$$

Y cevap, β_i "i" değişkeninin tahmini katsayısı, X_i bağımsız değişken ve "i" değişken sayısını ifade etmektedir (Rendy 2012).

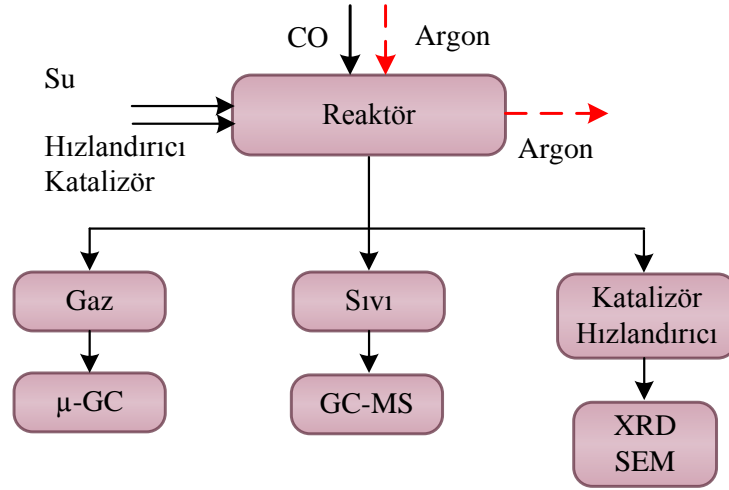
6.2.4. Su Gaz Yer Değiştirme Reaksiyonu ve Kinetiği

SGYR'nu Parr marka yüksek sıcaklık-yüksek basınç reaktöründe (500°C-350 bar) gerçekleştirilmiş olup paslanmaz çelikten mamul kesikli reaktörün iç hacmi 500 mL'dir (Şekil 6.5). Parr 4843 kontrol ünitesi ile reaksiyon sıcaklığı ve karıştırıcı hızı ayarlanmıştır.



Şekil 6.5. Yüksek sıcaklık-yüksek basınç reaktörü, 1-CO, 2-şırınga pompa; 3-reaktör, 4-karıştırıcı, 5-basınç göstergesi, 6-gaz-sıvı ayırıcı, 7-kontrol ünitesi, 8-µ-GC

Farklı katalizör/hızlandırıcı (Ru/C, Ca(OH)₂) varlığında gerçekleştirilen su gaz yer değiştirme reaksiyonu ile ürün ayırım basamakları Şekil 6.6'da verilmektedir.



Şekil 6.6. Reaksiyon basamakları ve elde edilen ürünlerin tanımlama basamakları

Belirli miktarda su ve Ru/C reaktöre yüklendikten sonra reaktör başlığı gövdeye yerleştirilmiştir. Tüm bağlantılar takıldıktan sonra reaktörden 5 dakika boyunca argon geçirilerek hava süpürülmüştür. Reaktör arzu edilen reaksiyon sıcaklığına ulaştığında yüksek basınçlı pompa ile CO reaktöre beslenmiştir. Reaksiyon boyunca karıştırıcı çalıştırılmış olup belirlenen reaksiyon süresi sonunda vananın açılmasıyla reaksiyon ürünü 50 bar basınca dayanıklı paslanmaz çelikten gaz-sıvı ayırıcıya (GSA) gelmiştir. GSA'nın üst kısmından alınan gaz karışımının kompozisyonu sisteme bağlı olan μ -GC, GSA'nın alt kısmından alınan sıvının kompozisyonu ise GC-MS analizi ile belirlenmiştir. Reaktörden alınan katalizör ve hızlandırıcının yapısı sırasıyla SEM ve XRD analiz yöntemiyle tespit edilmiştir.

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışma koşulları Çizelge 6.2'de verilmektedir.

Çizelge 6.2. Su gaz yer değiştirme reaksiyonu için deneysel çalışma koşulları

H ₂ O:CO Molar Oranı	Hızlandırıcı, Katalizör	Hızlandırıcı, Katalizör Oranı, %	Sıcaklık °C	Süre dk
3:1	-	-	350	120
				180
				240
				300
				360
				420
			480	400
			60	
			120	
			180	
			240	
			300	
	360			
	420	450		
	60			
	120			
	180			
	240			
	300			
	Ru/C	0,40	350	5
				10
				15
				20
				30
40				
400			2	
			4	
			6	
			8	
			10	
			15	
450	1			
	3			
	5			
	7			

Çizelge 6.2. (Devam) Su gaz yer değiştirme reaksiyonu için deneysel çalışma koşulları

H ₂ O:CO Molar Oranı	Hızlandırıcı, Katalizör	Hızlandırıcı, Katalizör Oranı, %	Sıcaklık °C	Süre dk
3:1	Ru/C	0,40	350	5
1:1		0,80		
3:1		2,00		
6:1		0,40		30
1:1				
3:1				
6:1				
6:1		Ru/C:Ca(OH) ₂		1:1
	1:3			
	1:5			
	Ca(OH) ₂	0,40		
		0,80		

Sıcaklık (350-450°C), süre (0-480 dk), Ru/C miktarı (%0-2) ve H₂O:CO molar oranının (1:1-6:1) CO dönüşümüne etkisi araştırılmış olup reaksiyon kinetiği belirlenmiştir. 350°C, 5 dk, 6:1 H₂O:CO molar oranında %0,4 Ru/C varlığında ortama eklenen Ca(OH)₂'in [Ru/C: Ca(OH)₂ (1:1-1:5)] CO dönüşümü ve H₂ verimine etkisi belirlenmiştir. Daha sonra 350°C, 5 dk ve 6:1 H₂O:CO molar oranında Ca(OH)₂ miktarının SGYR'na etkisi incelenmiştir (Çizelge 6.2).

SGYR için literatür de çeşitli mekanizmalar önerilmiş olup bunlardan bir tanesi Langmuir Hinshelwood (LH) modelidir. LH hız ifadesinin türetilmesi için bazı varsayımlar yapılmıştır.

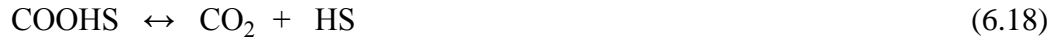
- ⊕ İç reaksiyon hızı reaktanların katalizör yüzeyini kaplaması ile orantılıdır.
- ⊕ Adsorbe olan bileşenler için kararlı hal söz konusudur.
- ⊕ Ara ürünlerin yüzey konsantrasyonu tüm deneysel koşullar için önemsiz olup reaktantların adsorpsiyonu ile ürünlerin desorpsiyonu dengededir.

- ⊕ Elementer SGYR’nda hız belirleyici basamak bir tanedir (van der Laan ve Beenackers 2000; Pour ve ark. 2011).

Yukarıda bahsedilen varsayımlara bağlı olarak SGYR’nda sırasıyla bir hız belirleyici basamak göz önüne alınmıştır. Bazı basamakların kısmen dengede olduğu ve denge varsayımının yapılabilmesi için diğerlerinin de hızlı tersinir süreçler olduğu kabul edilmiştir (Pour ve ark. 2011).

Pour ve Mansouri’nin çalışmalarına bağlı olarak iki farklı model göz önüne alınmış olup reaksiyon mekanizmaları aşağıda verilmiştir (Pour ve ark. 2011; Masoori ve ark. 2007; Mansouri ve ark. 2013).

Model-I;



(6.14) hız sınırlayıcı basamak olursa;

Hidrojen molekülleri moleküler düzeyde veya ayrışma (dissosiyatif) adsorpsiyonu yoluyla reaksiyona girer. Ru gibi birçok geçiş metali hidrojeni katalizör yüzeyinde ayırabilir ve ayrışma adsorpsiyonu sonrasında dihidrojenin zayıf moleküler adsorpsiyonu gerçekleşir (van der Laan ve Beenackers 1999).

Model-I'de (6.14) tersinmez adsorpsiyon olarak ifade edilebilir (Mansouri ve ark 2013).

$$-r_{CO}=k_2P_{H_2}\theta_s^2 \quad (6.21)$$

$-r_{CO}$ CO'in harcanma hızı, k_2 hidrojenin ileri ayrışma adsorpsiyon hız sabiti, P_{H_2} gaz karışımında H_2 'nin kısmi basıncı ve θ_s boş merkez fraksiyonudur. θ_s aşağıda verilen denge denkleminde hesaplanmaktadır.

$$\theta_s+\theta_H+\theta_{CO}+\theta_{OH}+\theta_{COOH}+\theta_C+\theta_O=1 \quad (6.22)$$

H_2 ve CO; Ru katalizörü üzerinde ayrışık şekilde adsorbe olurken katalizör, reaksiyon koşulu ve CO'in ayrışma derecesine bağlı olarak adsorpsiyonları değişir (van der Laan ve Beenackers 1999). CO'in adsorpsiyonu hidrojene göre daha güçlüdür. Bu durumda toplam aktif merkezin önemli bir kısmını CO'in kapladığı varsayılmaktadır (Mansouri ve ark. 2013). Stokiyometrik dengede diğer bileşenlerin ihmal edildiği farz edilerek (6.22) eşitliği sadeleştirilmiştir.

$$\theta_s+\theta_{CO}=1 \quad (6.23)$$

CO'in kapladığı yüzey; merkez dengesi ve yarı-dengede olan önceki reaksiyon adımlarından hesaplanır.



$$k_{ads,CO}P_{CO}\theta_s-k_{des,CO}\theta_{CO}=0 \quad (6.25)$$

$$\theta_{CO}=K_1P_{CO}\theta_s \quad (6.26)$$

$$K_1 = \frac{k_{\text{ads,CO}}}{k_{\text{des,CO}}} \quad (6.27)$$

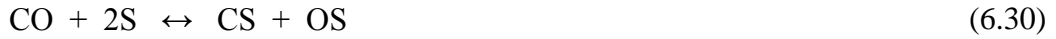
K_1 CO'in adsorpsiyon basamağındaki denge sabit olup (6.26) eşitliği (6.23)'de yerine konulduğunda, serbest aktif merkezlerin oranı eşitlik (6.28)'de verildiği gibi ifade edilmektedir.

$$\theta_s = \frac{1}{1 + K_1 P_{\text{CO}}} \quad (6.28)$$

(6.28) eşitliği (6.21) eşitliğinde yerine konulduğunda elde edilen son hız ifadesi aşağıda verilmektedir.

$$-r_{\text{CO}} = \frac{k_2 P_{\text{H}_2}}{(1 + K_1 P_{\text{CO}})^2} \quad (6.29)$$

Model-II;



Model-II'de (6.30) eşitliğinin hız belirleyici basamak olması durumunda hız ifadesi (6.36) eşitliğinde verilmektedir.

$$-r_{CO}=k_1P_{CO}\theta_s^2 \quad (6.36)$$

k_1 CO'nin ileri ayrışma adsorpsiyon hız sabiti, P_{CO} ise CO'nin gaz karışımı içerisindeki kısmi basıncını ifade etmektedir. θ_s aşağıda verilen denge denkleminde hesaplanabilir.

$$\theta_S+\theta_H+\theta_{CO}+\theta_{OH}+\theta_{COOH}+\theta_C+\theta_O=1 \quad (6.37)$$

CS, OS ve HS'nin yüzeyde bol miktarda bulunduğu varsayımıyla katalizörün merkez dengesi (6.38) eşitliğinde verilmektedir.

$$\theta_S+\theta_H+\theta_C+\theta_O=1 \quad (6.38)$$

$$K_1=\frac{k_1}{k_{-1}}=\frac{\theta_C\theta_O}{P_{CO}\theta_S^2} \quad (6.39)$$

$$K_2=\frac{k_2}{k_{-2}}=\frac{\theta_H^2}{P_{H_2}\theta_S^2} \quad (6.40)$$

(6.39) eşitliğinden,

$$\theta_O=\frac{K_1P_{CO}\theta_S^2}{\theta_C} \quad (6.41)$$

(6.40) eşitliğinden,

$$\theta_H=K_2^{0.5}P_{H_2}^{0.5}\theta_S \quad (6.42)$$

Kararlı durumda 3. basamakta (6.32) karbonun tükenme hızı 5. basamakta (6.34) oksijenin eliminasyon hızına eşittir.

$$k_3\theta_C\theta_H=k_5\theta_O\theta_H \quad (6.43)$$

(6.35) numaralı eşitlik (6.37) numaralı eşitlikte yerine konulduğunda;

$$\theta_C=\frac{k_5}{k_3}\theta_O \Rightarrow \theta_C=\left(\frac{k_5K_1}{k_3}\right)^{0,5} P_{CO}^{0,5}\theta_s \quad (6.44)$$

(6.41) eşitliği (6.44) numaralı eşitlikte yerine konulduğunda;

$$\theta_O=\left(\frac{k_3K_1}{k_5}\right)^{0,5} P_{CO}^{0,5}\theta_s \quad (6.45)$$

(6.42), (6.44) ve (6.45) eşitlikleri (6.38) eşitliğinde yerine yazıldığında aktif merkez konsantrasyonu aşağıda verildiği şekilde olacaktır.

$$\theta_s+K_2^{0,5}P_{H_2}^{0,5}\theta_s+\left(\frac{k_5K_1}{k_3}\right)^{0,5} P_{CO}^{0,5}\theta_s+\left(\frac{k_3K_1}{k_5}\right)^{0,5} P_{CO}^{0,5}\theta_s=1 \quad (6.46)$$

$$\theta_s=\frac{1}{1+P_{CO}^{0,5}\left(\left(\frac{k_5K_1}{k_3}\right)^{0,5}+\left(\frac{k_3K_1}{k_5}\right)^{0,5}\right)+K_2^{0,5}P_{H_2}^{0,5}} \quad (6.47)$$

Sonuç olarak türetilen hız ifadesi (6.48) eşitliğinde verildiği gibidir.

$$-r_{CO}=\frac{k_1P_{CO}}{1+P_{CO}^{0,5}\left(\left(\frac{k_5K_1}{k_3}\right)^{0,5}+\left(\frac{k_3K_1}{k_5}\right)^{0,5}\right)+K_2^{0,5}P_{H_2}^{0,5}} \quad (6.48)$$

$k=k_1$, $a=\left(\frac{k_5K_1}{k_3}\right)^{0,5}+\left(\frac{k_3K_1}{k_5}\right)^{0,5}$ ve $b=K_2^{0,5}$ olarak ifade edildiğinde hız eşitliği

(6.49) numaralı eşitlikte verilmiştir.

$$-r_{CO} = \frac{kP_{CO}}{1+aP_{CO}^{0,5}+bP_{H_2}^{0,5}} \quad (6.49)$$

Seçilen hız sınırlayıcı basamaklara ait olan hız ifadeleri Çizelge 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Su gaz yer değiştirme reaksiyonu için hız ifadeleri

Model	Hız belirleyici basamak	Hız ifadesi ($-r_{CO}$; mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)
I	(6.14)	$-r_{CO} = \frac{k_2 P_{H_2}}{(1+K_1 P_{CO})^2}$
II	(6.30)	$\frac{kP_{CO}}{1+aP_{CO}^{0,5}+bP_{H_2}^{0,5}}$

CO dönüşümü aşağıda verildiği gibi belirlenmiştir.

$$X_{CO} = \frac{y_{CO,g} - y_{CO,\xi}}{y_{CO,g}} 100 \quad (6.50)$$

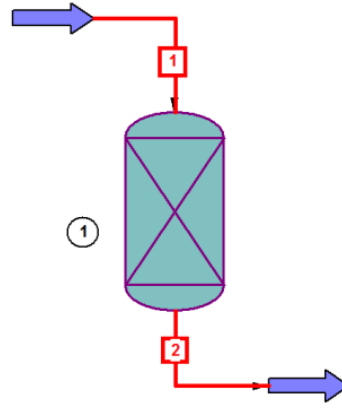
$y_{CO,g}$ ve $y_{CO,\xi}$ CO'nun ilk ve son mol fraksiyonlarını ifade etmektedir (Gradisher ve ark. 2015). Kinetik parametrelerin belirlenmesinde Matlab ve Polymath programları kullanılmış olup hız sabitlerinin sıcaklıkla değişimi Arrhenius eşitliği (6.51) ile belirlenmiştir.

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6.51)$$

A frekans faktörü, E_a aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti ve T sıcaklığı ifade etmektedir (Picou et al. 2008).

6.2.4.1 Su gaz yer değiştirme reaksiyon simülasyonu

Farklı sıcaklık (100-800°C) ve H₂O:CO molar oranında (3:1-1:1) SGYR için CO'in dönüşümü Chemcad version 6.0.1 simülasyon paket programı kullanılarak elde edilmiştir. Dengede olan bir sistemin toplam Gibbs enerji değerinin minimum olduğu esasına dayanan Gibbs reaktörü model olarak seçilmiş olup Peng-Robinson hal denklemini (PR-EoS) kullanılmıştır. Akış diyagramı Şekil 6.7'de verilmektedir.



Şekil 6.7. Chemcad akış diyagramı

6.3. Analiz Yöntemleri

Biyokütlenin süperkritik su ortamında gazlaştırılması ve SGYR sonucunda elde edilen gaz, sıvı ve katı ürün karakterizasyon yöntemleri bu bölümde verilmektedir.

6.3.1. Gaz Ürün Karakterizasyonu

Gaz karışımının kompozisyonu μ -GC ile belirlenmiş olup analiz koşulları Çizelge 6.4'de verilmektedir.

Çizelge 6.4. μ -GC koşulları

Sistem	SRA T-3000	
Modül	A	B
Kolon	MS5A	PPQ
Taşıyıcı gaz	Argon	Helyum
Kolon basıncı, psi	28	20
Enjeksiyon sıcaklığı, °C	90	90
Kolon sıcaklık programı, °C	90	70
Tanımlanan gazlar	H ₂ , CH ₄ , CO	CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈

2 farklı kanaldan oluşan μ -GC ile gerçekleştirilen kantitatif analiz sonucunda gaz karışımının içerdiği H₂, CO₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈ bileşenlerinin varlığı incelenmiştir.

6.3.2. Sıvı Ürün Karakterizasyonu

Reaktörden alınan sıvı karışımı sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile suda ve DCM'de çözünen ürünlere ayrıldıktan sonra her bir sıvı ürünün kompozisyonu gaz kromatografi-kütle spektroskopisi (GC-MS) yöntemiyle belirlenmiş olup analiz koşulları sırasıyla Çizelge 6.5 ve 6.6'de verilmektedir.

Çizelge 6.5. Suda çözünen sıvı ürünün GC-MS analiz koşulları

Sistem	HP 6890
Kolon	HP-FFAP (30 m X 0,25 mm X 0,25 µm)
Taşıyıcı gaz	Helyum
Taşıyıcı akış hızı	1 mL/dk
Dedektör sıcaklığı	230°C
Enjeksiyon sıcaklığı	250°C
Kolon sıcaklık programı	60°C-2 dk 10°C/dk 120°C 6°C/dk 220°C 220°C-10dk
Split oranı	Splitless
Enjeksiyon miktarı	1 µL

Çizelge 6.6. DCM'de çözünen sıvı ürünün GC-MS analiz koşulları

Sistem	HP 6890
Kolon	HP-5 (30 m X 0,32 mm X 0,25 µm)
Taşıyıcı gaz	Helyum
Taşıyıcı akış hızı	1 mL/dk
Dedektör sıcaklığı	380°C
Enjeksiyon sıcaklığı	280°C
Kolon sıcaklık programı	40°C -3 dk 5°C/dk-300°C 300°C-8 dk
Split oranı	Splitless
Enjeksiyon miktarı	1 µL

6.3.3. Katı Ürün Karakterizasyonu

Katı ürünün yapısal özellikleri *X-ışını Kırınım Spektroskopisi (XRD)*, *Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)*, *Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)* ile belirlenmiştir.

6.3.3.1 XRD analizi

Hızlandırıcının reaksiyon sonrasındaki yapısal özellikleri XRD ile belirlenmiştir. Analizler Rigaku Rint 2200 ile yapılmış olup kaynak olarak CuK_α ($\lambda=1,5405\text{Å}$) ışınları kullanılmıştır. Kristal yapı tayini geniş açı (2θ ; 5–90) aralığında $4^\circ/\text{dk}$ tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

6.3.3.2 FTIR analizi

Reaksiyon sonrasında elde edilen katıda meydana gelen değişikliklerin belirlenmesi için Perkin Elmer Spektrum 100 FTIR cihazında $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ band aralığında gerçekleştirilmiştir.

6.3.3.3 SEM analizi

Katının yüzey yapısı SEM analizi ile belirlenmiştir. Örnekler etanolde homojenize edildikten sonra tutucu yüzeyine yerleştirilir. Etanolün uzaklaştırılmasından sonra kaplama cihazında altın ve paladyum ile kaplanmıştır.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde patates atığının (biyokütle) fiziksel ve kimyasal özellikleri ile süperkritik su ortamında gazlaştırılmasına etki eden sıcaklık, basınç, süre, besleme oranı (% a/a biyokütle/su), hızlandırıcı/katalizör türü ve hızlandırıcı oranı (% a/a hızlandırıcı/biyokütle) gibi parametrelerin gaz, sıvı ve katı ürün bileşimine etkisi verilmektedir. Biyokütlenin gazlaştırılması esnasında meydana gelen önemli reaksiyonlardan bir tanesi olan ve H₂ verimini arttıran SGYR'nun kinetik analiz sonuçları ile sıcaklık, süre, Ru/C miktarı (% katalizör/su), H₂O:CO molar oranı ve Ca(OH)₂ varlığının CO dönüşümüne etkisinden bahsedilmektedir.

7.1. Biyokütlenin Özellikleri

7.1.1. Nem Tayini

Biyokütlenin nem tayini Bölüm 6.2.1.1'de belirtilen yöntemle %76,34 olarak bulunmuştur.

7.1.2. Kül Tayini

Bölüm 6.2.1.2'de belirtilen yöntemle biyokütlenin kül miktarı %3,38 olarak belirlenmiştir.

7.1.3. Protein Tayini

Bölüm 6.2.1.3'de belirtilen yöntemle biyokütlenin protein miktarı %1,71 olarak belirlenmiştir.

7.1.4. Yağ Miktarı Tayini

Çözücü olarak hekzan kullanılarak biyokütlenin Soxhlet ekstraksiyonu sonucunda yağ verimi %1,17 olarak bulunmuştur.

7.1.5. Isıl Değer

Biyokütlenin ısı değeri 14.864 J/g olarak belirlenmiştir.

7.1.6. Elementel Analiz

Biyokütlenin elementel analiz sonuçları Çizelge 7.1’de verilmektedir.

Çizelge 7.1. Biyokütlenin elementel analiz sonuçları

Bileşen	% (a/a)
Azot	0,2729
Karbon	40,2150
Hidrojen	6,4406
Kükürt	0,2115
Oksijen	52,8599

Elementel analiz sonuçlarına bağlı olarak her bir elementin molü 100 g biyokütle temel alınarak hesaplanmıştır.

$$N \text{ mol} = 0,27287 \text{ g} \frac{1 \text{ mol N}}{14,0067 \text{ g N}} = 0,0195 \text{ mol}$$

$$C \text{ mol} = 40,2150 \text{ g} \frac{1 \text{ mol C}}{12,0100 \text{ g C}} = 3,3485 \text{ mol}$$

$$H \text{ mol} = 6,4460 \text{ g} \frac{1 \text{ mol H}}{1,0080 \text{ g H}} = 6,3895 \text{ mol}$$

$$S \text{ mol} = 0,21154 \text{ g} \frac{1 \text{ mol S}}{32,0000 \text{ g S}} = 0,0066 \text{ mol}$$

$$O \text{ mol} = 52,8599 \text{ g} \frac{1 \text{ mol O}}{16,0000 \text{ g O}} = 3,3038 \text{ mol}$$

Biyokütlenin kapalı formülü $CH_{1,91}O_{0,99}N_{0,006}S_{0,002}$ olarak belirlenmiş olup eser miktardaki azot ve kükürt elementlerinin ihmal edilmesiyle biyokütlenin kapalı formülü $CH_{1,91}O_{0,99}$ 'dur.

7.1.7. Ağır Metal Bileşimi

Biyokütlenin ağır metal konsantrasyonu Çizelge 7.2'de verilmektedir.

Çizelge 7.2. Biyokütlenin ağır metal içeriği

Ağır Metal	ppm
Ag	0,065
Ca	319,2
K	13797,6
Mg	1050
Na	65,4
Se	0,39
Cu	2,68
Fe	6,7398
Mn	4,64
Ni	1,04
P	1674,3
S	1495,3
Si	2,204
Zn	9,18

Çizelge 7.2' de görüldüğü gibi biyokütlenin potasyumca zengin olduğu belirlenmiştir.

7.1.8. Biyokütlenin Kimyasal Bileşimi

Biyokütlenin kimyasal bileşimi Çizelge 7.3’de verilmektedir.

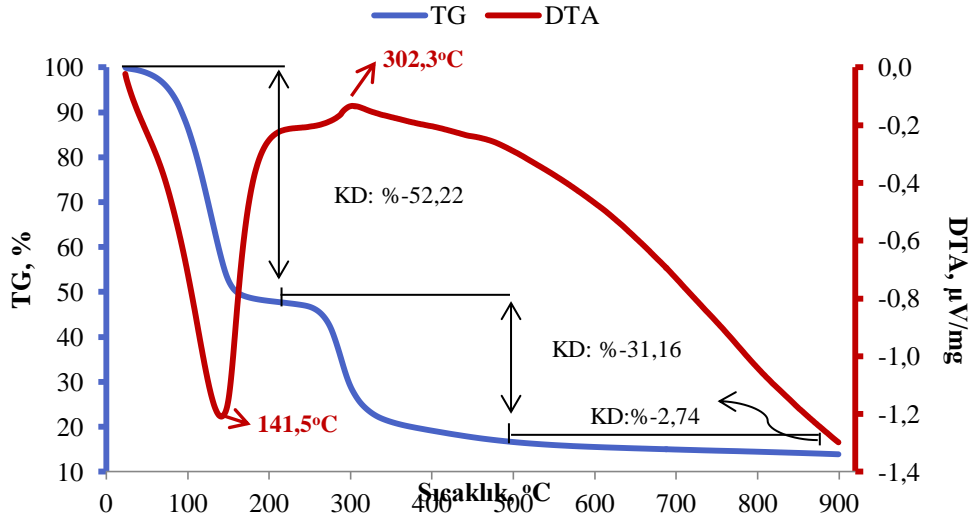
Çizelge 7.3. Biyokütlenin kimyasal bileşimi

Kimyasal bileşim	% (a/a)
Selüloz	1,94
Lignin	0,42
Hemiselüloz	6,28
Nişasta	75,34
Ekstraktifler	12,64

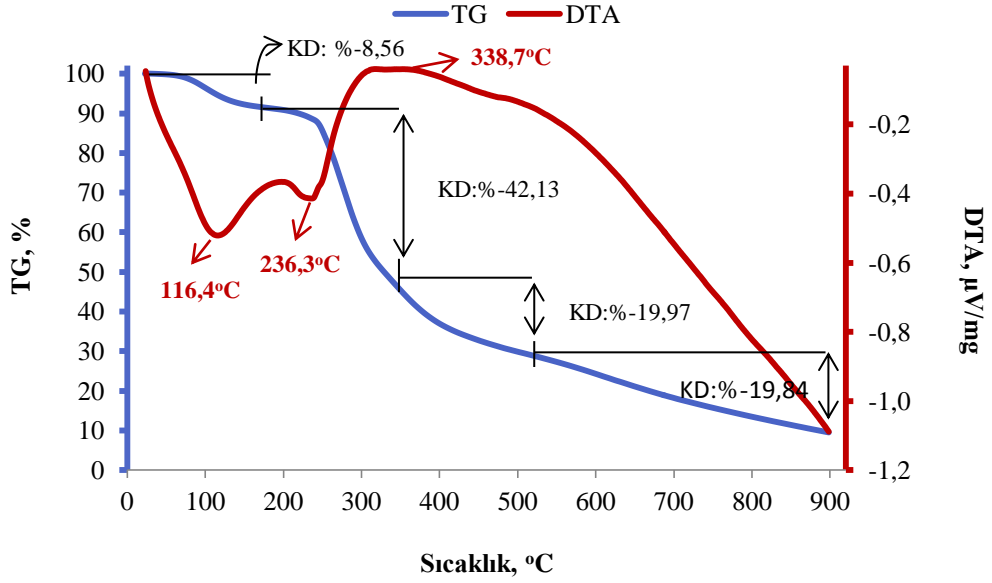
Çizelge 7.3’de görüldüğü biyokütle nişastaca zengin olup kimyasal bileşimi literatürle uyumludur (Urbaniec ve Grabarczyk 2009; Kita 2002). %3,38’lik fark ise biyokütlenin içerdiği kül miktarından kaynaklanmaktadır.

7.1.9. Biyokütle ve Model Bileşenin TG/DTA Analizi

Deneysel çalışmalarda kullanılan patates atığı ve model bileşenin (nişasta) termal kararlılığı TG/DTA analizi ile belirlenmiş olup elde edilen termogramlar sırasıyla Şekil 7.1 ve 7.2’de verilmektedir. KD kütle değişimini ifade etmektedir. Sıcaklık ile kütle arasındaki dinamik ilişkinin incelenmesine dayanan TG/DTA analizine bağlı olarak patates atığı ve nişastanın ilk kütle kaybı diferansiyel termogramdan sırasıyla 141,5 ve 116,4°C olarak belirlenmiştir (Şekil 7.1 ve 7.2). Patates atığı için 20°C’den başlayan ve 200°C’de sona eren %52,22’lik kütle kaybı söz konusu iken nişastanın bu sıcaklık aralığındaki kütle kaybı %8,56’dır. Her iki biyokütle için gerçekleşen bu ilk basamağa karşılık gelen endotermik pikler dehidrasyonu ifade etmektedir. TG eğrisi üzerinde ağırlık kaybının belirgin olarak görüldüğü ikinci bölge, hemiselüloz ve selülozun bozunmasını karakterize etmektedir (Taşar ve ark. 2011).



Şekil 7.1. Patates atığının TG/DTA analiz termogramı



Şekil 7.2. Nişastanın TG/DTA analiz termogramı

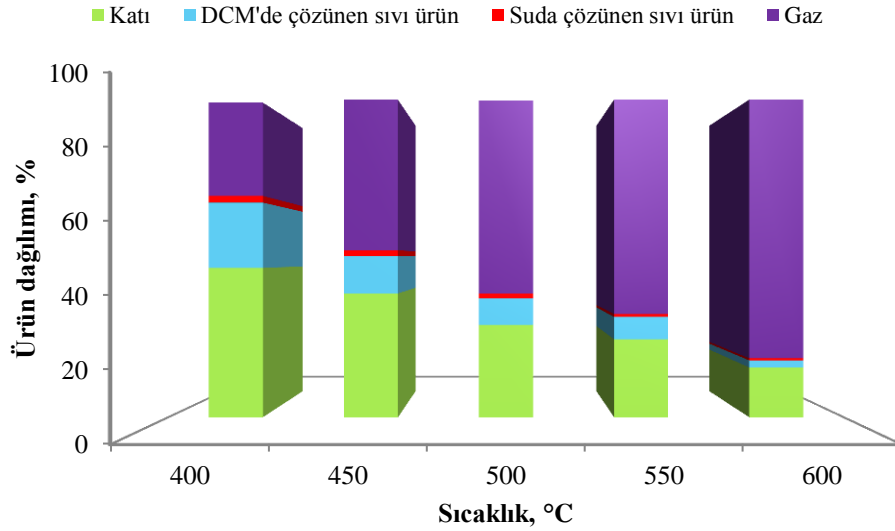
TG eğrisindeki yatay bölgeler, bileşiklerin kararlı olduğu sıcaklık aralıklarını göstererek nişastanın patates atığına göre daha kararlı olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni biyokütlenin yapısında mevcut olan selüloz ve hemiselülozden kaynaklanmaktadır.

7.2. Ca(OH)₂ Varlığında Biyokütlenin Süperkritik Su Gazlaştırma Reaksiyonu

Bu bölümde patates atığının süperkritik su koşullarında gazlaştırılmasına etki eden parametrelerin (sıcaklık, basınç, süre, biyokütle oranı, hızlandırıcı/katalizör tipi ve oranı) gaz, sıvı ve katı ürün miktar ve dağılımına etkisi verilmektedir.

7.2.1. Sıcaklığın Etkisi

270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında biyokütlenin gazlaştırılmasında sıcaklığın (400, 450, 500, 550, 600°C) gaz, sıvı (DCM ve suda çözünen) ve katı ürün miktarındaki değişime etkisi Şekil 7.3'de verilmektedir.



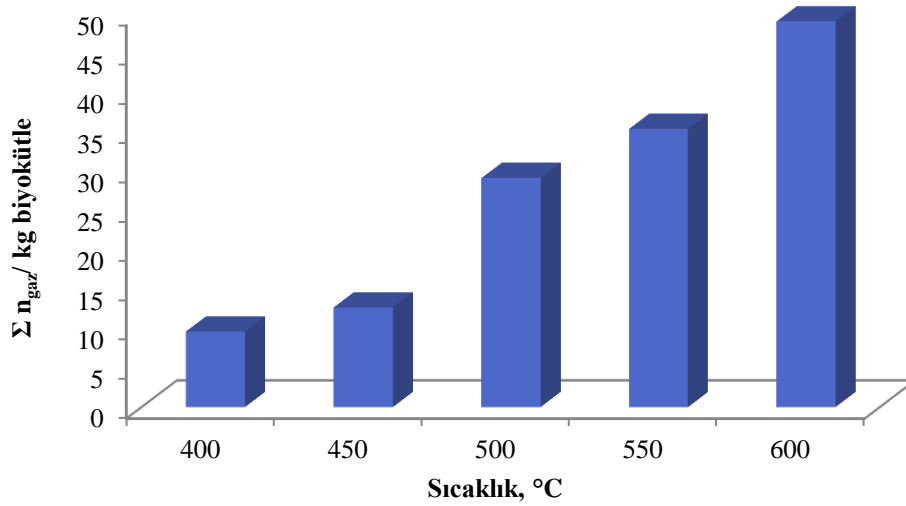
Şekil 7.3. 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında sıcaklığın ürün dağılımına etkisi

Şekil 7.3'de görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla sıvı (DCM ve suda çözünen) ve katı ürün miktarlarının azaldığı gaz ürün miktarının ise arttığı tespit edilmiş olup elde edilen veriler literatürle uyumludur (Antal ve ark. 1995; Ding ve ark. 2014a). Kritik nokta yakınlarında iyonik reaksiyon koşullarında katı oluşumu

önemli miktarda (%47,01) iken sıcaklığın 400'den 600°C'ye artmasıyla serbest radikal mekanizması etkin hale gelerek gaz ürün miktarının (%81,97) artmasını sağlamıştır. Ayrıca sıcaklığın artmasıyla DCM'de çözünen sıvı ürün miktarının %20,57'den %2,22'ye düşmesi bu bileşenlerin yüksek sıcaklıklarda bağ kırılmalarına uğrayarak gaz ürünlere dönüşmesinden kaynaklanmaktadır (Acelas ve ark. 2014; Susanti ve ark. 2014; Rashidi ve Tavasoli 2014).

7.2.1.1 Sıcaklığın gaz ürün miktar ve bileşimine etkisi

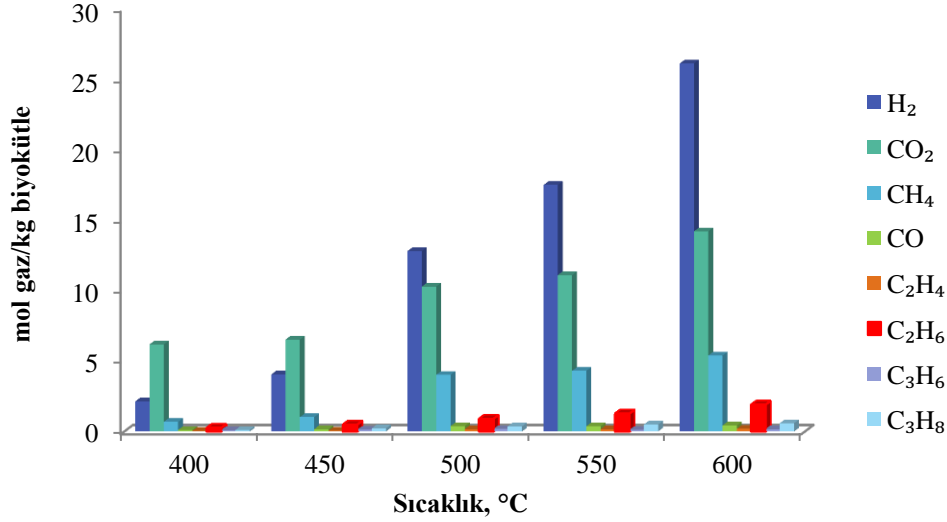
270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında biyokütlenin gazlaştırılmasında sıcaklığın (400, 450, 500, 550, 600°C) toplam gaz miktarındaki ($\Sigma n_{\text{gaz}}/\text{kg}$ biyokütle) değişime etkisi Şekil 7.4'de verilmektedir.



Şekil 7.4. 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında sıcaklığın toplam gaz miktarına etkisi

Şekil 7.4'de görüldüğü gibi biyokütlenin kilogramı başına oluşan toplam gaz miktarı 9,61-49,02 mol aralığında değişmektedir. Sıcaklığa bağlı olarak reaksiyonların hızlanmasıyla katı ve sıvı bileşenlerin gaz ürüne dönüşümü önemli ölçüde artmıştır. Elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Resende ve ark. 2007; Ding ve ark. 2014a).

270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında sıcaklığın (400, 450, 500, 550, 600°C) gaz ürün bileşimine etkisi Şekil 7.5’de verilmektedir.



Şekil 7.5. 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında sıcaklığın gaz ürün bileşimine etkisi

Şekil 7.5’de görüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda biyokütlenin gazlaştırılması sonucunda elde edilen gaz karışımı temel olarak H₂, CO₂ ve CH₄’den oluşmaktadır. 400°C’de H₂ miktarı 2,13 mol/kg biyokütle iken 600°C’de bu değer yaklaşık 12,30 kat arttığı tespit edilmiştir. Bu bileşenlerin yanı sıra eser miktarda CO (<0,43 mol/kg biyokütle), C₂H₄ (<0,19 mol/kg biyokütle), C₂H₆ (<1,90 mol/kg biyokütle), C₃H₆ (<0,18 mol/kg biyokütle) ve C₃H₈ (<0,59 mol/kg biyokütle) varlığı belirlenmiştir. Hafif hidrokarbon bileşenleri (C₂-C₃) Fischer-Tropsch reaksiyonları sonucunda elde edilmiştir. Her bir sıcaklık için hafif hidrokarbon gaz karışımı C₂H₆’ca zengindir. Düşük sıcaklıklar dekarboksilasyon reaksiyonları lehine olduğundan 500°C’nin altında gaz karışımı içerisinde başlıca ürün CO₂ olup sıcaklığın artması ile H₂ oluşumunu sağlayan reaksiyonların baskın hale geldiği belirlenmiştir (Ebrahimi-Nik ve ark. 2013; Peterson ve ark. 2008; Acelas ve ark. 2014).

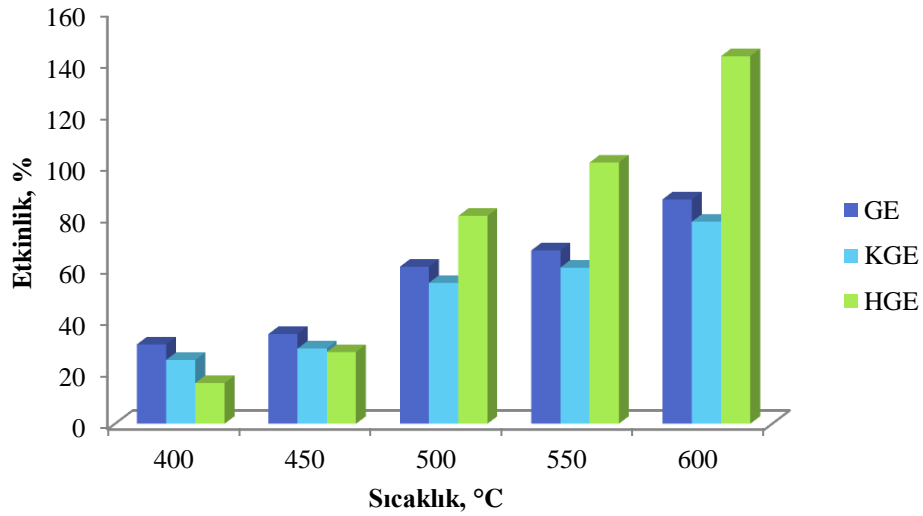
Biyokütlenin süperkritik su ortamında gazlaştırılması sırasında gerçekleşen başlıca reaksiyonlara (BR, SGRY, metanasyon) bağlı olarak sıcaklığın etkisini

yorumlayacak olursak; BR reaksiyonunda C-O (360 kJ/mol), O-H (464 kJ/mol), C-C (347 kJ/mol) ve C-H (414 kJ/mol) bağ kırılmaları gerçekleşir. Kimyasal yapısında oksijen bulunan hidrokarbonlar süperkritik su ortamında kolayca bozunarak ayrışma reaksiyonlarının hızını arttırırken O-H bağ kırılması diğer bağ kırılmalarına göre yüksek ortalama bağ enerjisine sahip olduğu için reforming reaksiyonunda sıcaklığın yüksek olması gereklidir (Kruse ve Vogel 2008; Susanti ve ark. 2014). BR-I (5.4) ve BR-II (5.5) eşitliklerinde verilen reaksiyonlar endotermik olduğu için sıcaklığın artması Le Chatelier ilkesine göre dengeyi H₂ miktarını arttıracak yönde kaydırmıştır (Mehrani ve ark. 2015; Acelas ve ark. 2014; Zhang 2011; Zhang ve ark. 2010; Zhou ve ark. 2009; Guo ve ark. 2007; Boukis ve ark. 2002; Antal ve Xu 1999). H₂ miktarının artmasını sağlayan diğer yol ise ara ürünlerin termal bozunmasıdır (Acelas ve ark. 2014).

SGYR ($\Delta H_{298}^0 = -41,16$ kJ/mol); metanasyon reaksiyonuna ($\Delta H_{298}^0 = -206,19$ kJ/mol) oranla zayıf ekzotermik bir reaksiyondur. Bu nedenle termodinamik ve kinetik açıdan suyun kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklar tercih edilmektedir. Düşük sıcaklıklar ise metanasyon reaksiyonu lehine olup metanca zengin gaz karışımı oluşumuna yol açar (Behnia 2013). Sıcaklığın 500'den 600°C'ye artmasıyla (5.12) eşitliğinde denge sol tarafa kayarak metan miktarının %13,80'den %11,00'e düşmesine neden olmuştur. 500°C'nin altındaki sapmalar ise reaksiyon sürenin kısa olması nedeniyle sistemin denge koşullarından uzak olmasından kaynaklanmaktadır. Çeşitli reaksiyonlar pH'a duyarlı olup bunlardan biri SGYR'dir. 400 ve 450°C'de elde edilen sulu fazlar asidik iken sıcaklığın artmasıyla oluşan sıvı ürün pH'ının bazik bölgeye kaydığı tespit edilmiştir. Bazik koşullar SGYR'nu desteklediğinden H₂ ve CO₂ miktarları arttırmıştır (Peterson ve ark. 2008). 500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda sıklıkla homojen gazlaştırma ve termoliz reaksiyonları oluşmaktadır. Bu koşullar altında homolitik (serbest radikal) bağ kırılmaları gerçekleşerek H₂ miktarının artmasını sağlamıştır (Antal ve ark. 1987; Resende 2009; Peterson ve ark. 2008). Ayrıca yüksek sıcaklıklarda (500 ve 600°C) süperkritik su daha güçlü bir oksidan gibi davranıp serbest radikal reaksiyonlarının etkili olmasını sağlayarak gaz oluşumunu arttırmıştır (Şekil 7.4). Aynı zamanda bu durum hidrojen ve metanın artmasına neden olmuştur.

Sıcaklık sadece suyun özelliklerini değiştirmez aynı zamanda reaksiyonun aktivasyon enerjisinde değiştirir (Hortala ve ark. 2010). Elde edilen sonuçların literatür ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Qinming ve ark. 2007, Resende 2009).

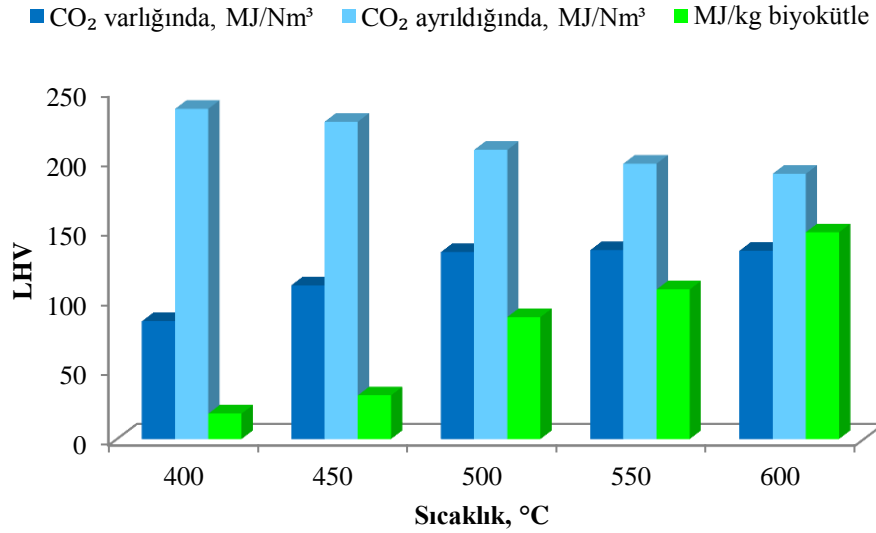
270 bar, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında sıcaklığın (400, 450, 500, 550, 600°C) GE, KGE ve HGE'ye etkisi şekil 7.6'de verilmektedir.



şekil 7.6. 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında sıcaklığın GE, KGE ve HGE'ye etkisi

şekil 7.6'da görüldüğu gibi biyokütlenin gazlaştırılmasında sıcaklığın 400'den 600°C'ye artmasıyla GE değerinin yaklaşık 3 kat arttığı belirlenmiştir. Bu eğilim sıcaklığın biyokütlenin dönüşümü ve gaz ürün verimi üzerindeki etkisini gösteren bir diğer parametredir (Ding ve ark. 2014a; Susanti ve ark. 2012). Sıcaklığın artmasıyla biyokütlenin C-C bağlarının kırılması, dehidrasyon, dekarboksilasyon ve deaminasyon reaksiyonları sonucunda monomer oluşumu hızlanmıştır. Bu nedenle GE'de olduğu gibi KGE ve HGE'de de aynı eğilim söz konusudur. HGE'nin yüzde yüzün üstünde olması buhar reforming reaksiyonunda suyun hidrojen sağlayıcı olarak reaksiyona eşlik etmesinden kaynaklanmaktadır (Anonim 20151; Rashidi Tavasoli 2014).

270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında biyokütlenin gazlaştırılması sonucunda elde edilen gaz karışımının alt ısıl değeri (LHV) (6.11) eşitliğine bağlı olarak hesaplanmış olup sonuçlar Şekil 7.7’de verilmiştir.



Şekil 7.7. 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında elde edilen gaz karışımının alt ısıl değerinin sıcaklıkla değişimi

Gaz karışımının CO₂ içermesi durumunda alt ısıl değer 84,47-135,33 MJ/Nm³ iken, CO₂ hesaba katılmadan bulunan değer 190,16-236,75 MJ/Nm³ aralığında değişmektedir (Şekil 7.7). CO₂'in gaz karışımından ayrılmasıyla her bir bileşenin bağlı yüzdesinin değişmesiyle alt ısıl değeri artmıştır. Sıcaklıkla H₂, CH₄ ve hafif hidrokarbon miktarlarının artması birim kütle başına alt ısıl değer artmasını sağlamıştır (Ding ve ark. 2014a). Aynı zamanda CO₂ yanma performansını etkilediğinden gaz karışımından uzaklaştırılması gerekmektedir (Al-Alawi 2008).




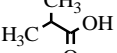
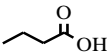
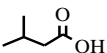
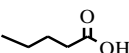
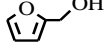



Reaksiyon sıcaklığının gaz ürün bileşimi ve GE'ye önemli etkisi olduğu belirlenmiştir. İşletme maliyetleri açısından düşük sıcaklıklar tercih edilirken yüksek sıcaklıklar biyokütlenin dönüşümünü kolaylaştırması ve daha iyi ürün veriminin elde edilmesi açısından tercih edilmektedir (Behnia 2013).

270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında uygun reaksiyon sıcaklığı 600°C olarak belirlenmiştir.

7.2.1.2 Sıcaklığın sıvı ürün bileşimine etkisi

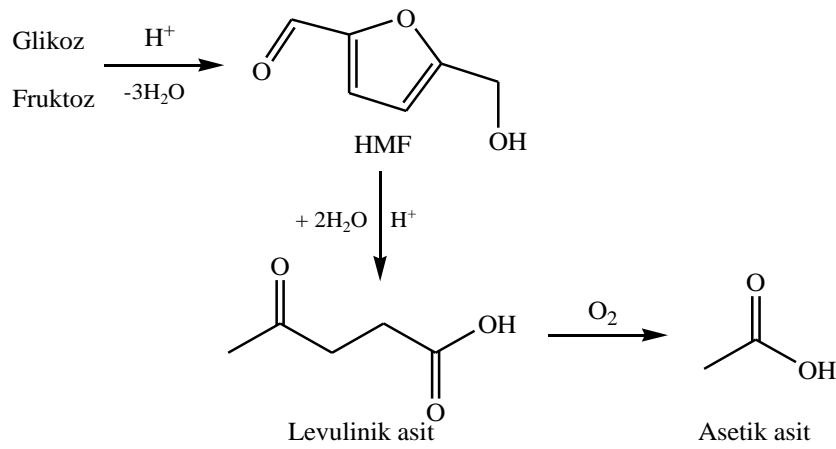
Suda Çözünen Sıvı Ürün: 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında farklı sıcaklıklarda (400 ve 600°C) elde edilen suda çözünen sıvı ürünün kompozisyonu GC-MS analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 7.4).

Çizelge 7.4. 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında farklı sıcaklıklarda (400 ve 600°C) elde edilen suda çözünen sıvı ürünün kompozisyonu

Grup	Bileşen	Kimyasal Yapı	Bağıl Oran, %	
			400°C	600°C
Keton	1-hidroksi-2-propanon		0,63	40,29
	Asetik asit		65,53	38,20
Asit	Propanoik asit		20,07	7,70
	2-metil-propanoik asit		6,57	0,92
	Bütanoik asit		4,57	-
	3-metil-bütanoik asit		1,65	-
	Pentanoik asit		0,40	-
Toplam			98,79	46,82
Furan	2-Furanmetanol		-	3,78
Alkol	2,4-Dimetil-2-okzazolin-4-metanol		-	1,94
Amit	Asetamit		0,38	1,29
Fenol	Fenol		-	4,39
Genel Toplam			99,80	98,51

Çizelge 7.4’de görüldüğü gibi suda çözünen sıvı ürünün kompozisyonu reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişim göstermiştir. Sıcaklığın 400’den 600°C’ye artmasıyla asidik bileşenlerin bağıl yüzdesinin 98,79’dan 46,82’ye düştüğü keton grubunda yer alan 1-hidroksi-2-propanonun bağıl yüzdesinin ise 0,36’dan 40,29’a arttığı belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda keton oluşumu belirgin bir şekilde olup elde edilen sonucun literatürle uyum sağladığı tespit edilmiştir (He ve ark. 2014).

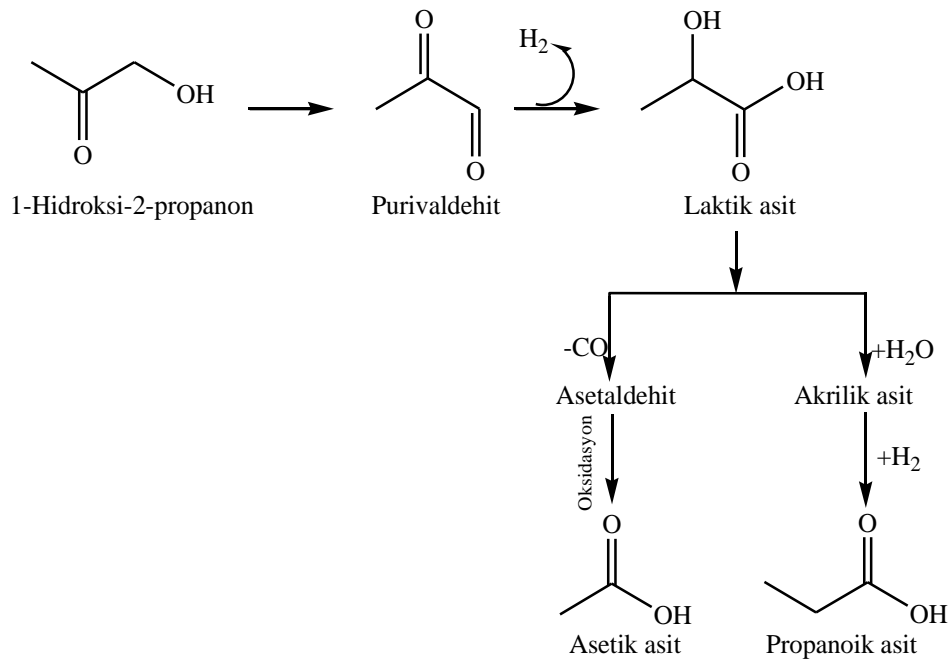
400 ve 600°C’de elde edilen suda çözünen sıvı ürünün pH değerleri sırasıyla 1,501 ve 8,542 olarak belirlenmiştir. Süperkritik su ortamında biyokütlelerin gazlaştırılmasında iyonik ve serbest radikal reaksiyonları suyun yoğunluğuna bağlı olarak rekabet halindedir ve ortamda karmaşık reaksiyon mekanizması söz konusudur. Suyun yoğunluğunun yüksek olduğu koşullarda ortamda bir dizi iyonik reaksiyon gerçekleşirken düşük yoğunlukta serbest-radikal mekanizması baskın hale geçer (Montané ve ark 2010). Bu nedenle 400°C’de asidik bileşenlerin konsantrasyonu 600°C’de elde edilen suda çözünen ürün konsantrasyonunun 2 katıdır. Suda çözünen sıvı ürünün kompozisyonundaki farklılık reaksiyon iz yolunun sıcaklıkla değişim göstermesinden kaynaklanmaktadır. Çizelge 7.4’de bağıl oranı yüksek olan asetik asit 2 farklı şekilde oluşmaktadır. Bunlardan ilki selüloz ve hemiselülozun bozunmasıyla gerçekleşmekte olup reaksiyon mekanizması Şekil 7.8’de verilmektedir (Njoku ve ark. 2013; Liu ve ark. 2013; Ruiz ve ark. 2013; Wang ve ark. 2014).



Şekil 7.8. Selüloz üzerinden yürüyen asetik asitin oluşum mekanizması

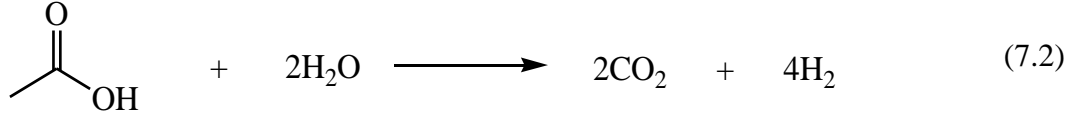
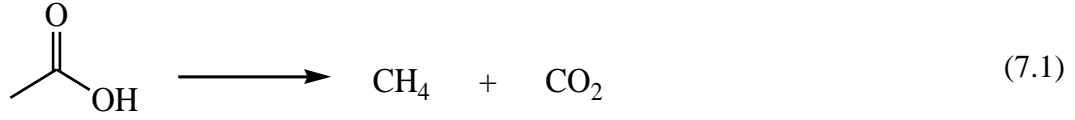
Yüksek sıcaklıklarda (600°C), su güçlü oksitleyici özelliğe sahiptir ve sudaki oksijen karbon atomuna transfer olur (Feng ve ark. 2004). Reaksiyon ortamında var olan O₂'in levulinik asit ile reaksiyonu sonucunda asetik asit elde edilir (Şekil 7.8).

Asetik asit oluşumunda ikinci iz yolu 1-hidroksi-2-propanonun bozunmasıyla gerçekleşmektedir. Keton üzerinden yürüyen asetik ve propanoik asitin oluşum mekanizması Şekil 7.9'da verilmektedir (Dolan ve ark. 2010; Zhang ve ark. 2012).

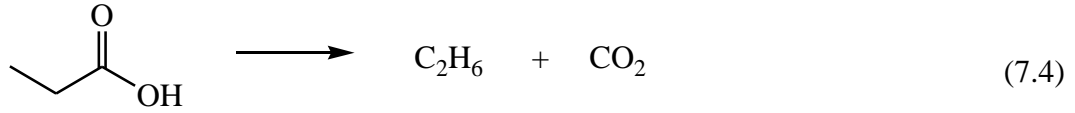
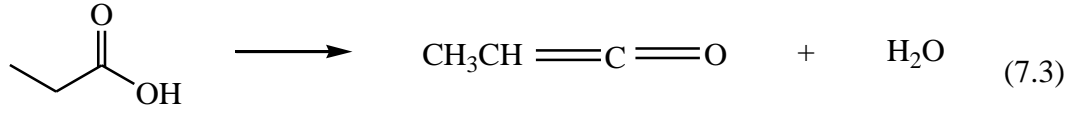


Şekil 7.9. Asetik ve propanoik asit oluşum mekanizması

Elektron verici CH₃ grubu H₃C-CO₂H bağımlı güçlendirmesi nedeniyle asetik asit kararlı bir bileşen olup 600°C civarlarında parçalanarak suda çözünen sıvı ürün içerisindeki bağıl oranı (%38,20) oldukça düşmüştür (Brunner 2014). Asetik asidin bozunması/dekarboksilasyonu ile metan ve karbondioksit (7.1); reforming reaksiyonu ile karbondioksit ve hidrojene (7.2) dönüşmesiyle gaz verimi artmıştır (Kometani ve ark. 2008; Barattini ve ark. 2009).






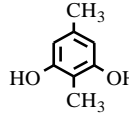

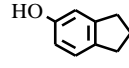
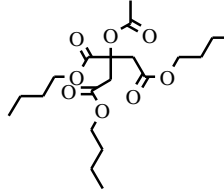
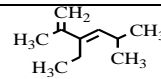

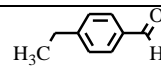
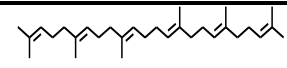
Propanoik asit yüksek sıcaklıklarda dehidrasyon reaksiyonu (7.3) sonucunda metilketen ve dekarboksilasyon reaksiyonu (7.4) ile CO₂ ve etana dönüşmektedir. Metilketenin bozunmasıyla (7.5) CO ve eten oluşmaktadır (Alotaibi 2012).


















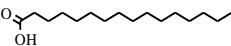

Karbonil ve amin gruplarını birarada tutan peptid bağı (C-N) hidrotermal koşullar altında selüloz ve nişastanın içerdiği glikozidik bağlardan daha kararlı olması nedeniyle 400°C'de N-içeren bileşiğe rastlanmamıştır (Pavlovičve ark. 2013). Sıcaklığın artmasıyla peptid bağları kolayca parçalanarak 600°C'de kısa zincirli amit olan asetamid varlığı tespit edilmiştir (Cao 2011; Peterson ve ark. 2008). C₂-C₅ grubu asit, keton ve serbest radikal ara ürünler dehidrasyon, izomerizasyon ve aldol kondenzasyonu ile siklik bileşenler ise Diels-Alder siklizasyon reaksiyonu sonucunda oluşmuştur (Tang ve ark 2014; He ve ark. 2014). Alkol, karboksilik asit, aldehit ve keton oluşumu fruktozun bozunmasıyla olabileceği gibi fenolden de elde edilebilmektedir (Resende 2009). Ayrıca keton grubu bileşenler yağ asitlerinin süperkritik su ortamında dekarboksilasyon ve dekompozisyonu ile de oluşmaktadır (He ve ark. 2014; Toor, 2014).

DCM'de Çözünen Sıvı Ürün: 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında farklı sıcaklıklarda (400 ve 600°C) elde edilen DCM'de çözünen sıvı ürünün kompozisyonu GC-MS analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 7.5).

Çizelge 7.5. 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında sıcaklığın DCM'de çözünen sıvı ürün kompozisyonuna etkisi

Grup	Bileşen	Kimyasal Yapı	Bağıl Oran, %	
			400°C	600°C
Alkol	1,2-benzendiol		0,70	-
	3-metil-1,2-benzendiol		2,05	-
	4-metil-1,2-benzendiol		1,34	-
	4,5-dimetil-1,3-benzendiol		1,70	-
	1-naftalenol		1,10	-
	2,3-dihidro-1H-inden-5-ol		1,05	-
Toplam			7,94	-
Ester	Tributil asetilsitrat		0,70	-
Dien	3-etil-2,5-dimetil-1,3-hekzadien		0,80	-
Aldehit	2,6,6-trimetil-1-siklohekzen-1-karboksaldehit		0,73	-
	4-etilbenzaldehit		0,79	-
Toplam			1,52	-
Hidrokarbon	Skualen		0,37	-



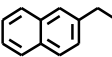

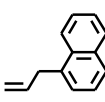
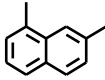

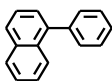
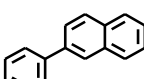
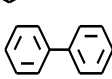
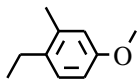

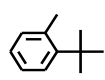
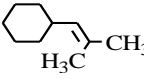
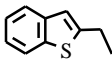
Çizelge 7.5. (Devam) 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında sıcaklığın DCM'de çözünen sıvı ürün kompozisyonuna etkisi

Grup	Bileşen	Kimyasal Yapı	Bağıl Oran %	
			400°C	600°C
Fenol	Fenol		4,11	1,51
	2-metil-fenol		3,41	-
	4-metil-fenol		6,79	1,46
	2-etil-fenol		1,57	-
	3-etil-fenol		3,06	-
	4-etil-fenol		1,16	-
	2-propil-fenol		0,90	-
	3,4-dimetil-fenol		1,91	1,18
	3,5-dimetil-fenol		4,01	-
	2,3,5-trimetil-fenol		3,28	-
	3-etil-5-metil-fenol		0,89	-
Toplam			31,09	4,15
Keton	2-propil-2-siklohekzen-1-on		1,19	-
	4-etil-4-metil-2-siklohekzen-1-on		0,85	-
	3-metil-2-siklopenten-1-on		6,23	-
	2,3-dimetil-2-siklopenten-1-on		11,76	-
Toplam			20,03	-
Karboksilik Asit	n-hekzadekanoik asit		0,81	-
Furan	Dibenzofuran		1,33	-


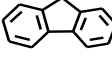
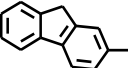
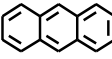
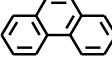
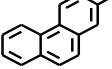
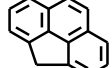
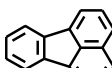
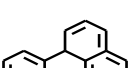
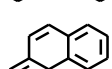
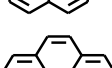
Çizelge 7.5. (Devam) 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında sıcaklığın DCM'de çözünen sıvı ürün kompozisyonuna etkisi

Grup	Bileşen	Kimyasal Yapı	Bağıl Oran, %	
			400°C	600°C
Keton	2,3,4-trimetil-2-siklopenten-1-on		2,31	-
	1-metilindan-2-on		1,53	-
	2,3-dihidro-1H-inden-1-on		2,22	-
	1-(3-hidroksifenil)-etanon		1,88	-
	1-(2-hidroksi-5-metilfenil)-etanon		1,44	-
	1-(2-metil-1-siklopenten-1-il)-etanon		2,24	-
Toplam			11,62	-
N-heterosiklik	1-metil-piperidin		1,86	-
	İndol		-	7,37
	Kuinolin		-	5,73
	1-etil-2-pirolidinon		2,86	-
	2-metoksi-3-metil-pirazin		2,28	-
	5H-indeno[1,2-b]piridin		-	2,58
	7-metil-1H-indol		1,06	-
	2,3-dimetil-1H-indol		0,71	-
	4-Kuinolamin		0,69	-
	Toplam			9,46

Çizelge 7.5. (Devam) 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında sıcaklığın DCM'de çözünen sıvı ürün kompozisyonuna etkisi

Grup	Bileşen	Kimyasal Yapı	Bağıl Oran, %	
			400°C	600°C
Aromatik Hidrokarbon	Naftalen		2,33	-
	1-metil-naftalen		0,72	0,99
	2-etil-naftalen		-	1,58
	1-Isoprofenilnaftalen		-	3,19
	1-(2-profenil)-naftalen		-	1,00
	1,7-dimetil-naftalen		-	1,01
	1,4-dimetil-naftalen		-	1,05
	1-fenil-naftalen		-	0,70
	2-fenil-naftalen		-	1,08
	Bifenil		-	2,17
	1-etil-4-metoksi-benzen		0,59	-
	1,3,5-trietilbenzen		2,24	-
	(1,1-dimetiletıl)metil-benzen		0,74	-
	2-metil-1-profenil-sikloheksan		0,87	-
	Toplam			7,49
Aromatik S-heterosiklik	2-etil-benzo[b]tiofen		0,70	-

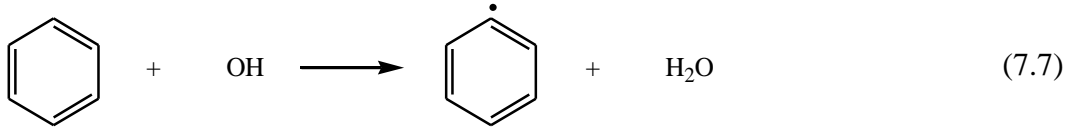
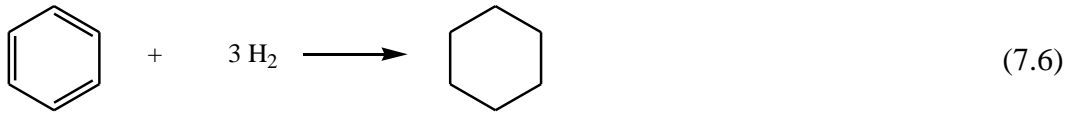
Çizelge 7.5. (Devam) 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında sıcaklığın DCM’de çözünen sıvı ürün kompozisyonuna etkisi

Grup	Bileşen	Kimyasal Yapı	Bağıl Oran, %	
			400°C	600°C
PAH	Asenaftalin		0,62	6,01
	Fluoren		0,41	12,67
	2-metil-9H-fluoren		-	9,06
	Antrasen		0,94	-
	Fenentren		0,65	19,31
	2-metil-fenantren		-	0,90
	4H-siklopenta[def]fenantren		-	2,03
	Fluoranten		-	6,30
	2-metil-fluoranten		-	0,62
	Piren		0,52	7,77
	1-metil-piren		-	1,17
Toplam			3,14	65,84
Genel Toplam			97,00	98,44

Çizelge 7.5’de görüldüğü gibi DCM’de çözünen ürünün 400°C’de keton ve fenolce 600°C’de ise PAH’larca zengin olduğu tespit edilmiş olup elde edilen sonuçların Xu ve ark. (2013) çalışmasıyla uyumlu olduğu belirlenmiştir. Lignin çapraz bağlı fenolik monomerleri içeren karmaşık yapılu bir molekül olup hidrolizi sonucu sıvı ürün içerisinde farklı türlerde fenol türevlerine rastlanmıştır (Kumar ve ark. 2009; Jönsson ve ark. 2013). DCM’de çözünen sıvı ürün içerisindeki fenolik bileşenler iyonik reaksiyonların (H⁺ ve OH⁻) yürüdüğü 400°C’de oluşmaya

başlayıp radikal reaksiyona maruz kaldığı 600°C'de fenoksi radikalini ve hidrojen atomunu oluşturarak gaz verimini arttırdığı tespit edilmiştir (Wahyudiono ve ark. 2012; Yong ve Matsumura 2013; Huelsman ve Savage 2012). Bunun yanısıra fenolün parçalanmasıyla benzen, dibenzofuran ve PAH (naftalen, fluron, bifenil v.s.) gibi bazı organik bileşenlere de dönüşmüştür (Susanti ve ark. 2014). Benzen oluşumu fenol hidrojenasyonunun yanı sıra aynı zamanda dien ve alkenin Diels-Alder reaksiyonunun ardından dehidrojenasyon reaksiyonu ile de gerçekleşmektedir (Ramsurn 2013). Benzen reaktif bir bileşen olduğu için bifenil başta olmak üzere aromatik hidrokarbon ve H₂'e dönüşmüştür (Çizelge 7.5) (Huelsman 2014).

Süperkritik su ortamında benzenin bozunma mekanizması Yong ve Matsumura (2013) tarafından önerilmiş olup ilki benzen hidrojenasyonu sonucu sikloheksan oluşumu (7.6) diğeri ise fenil radikalinin oluşumudur (7.7).



Dibenzofuranın süperkritik su ortamında kararsız bir bileşen olması nedeniyle polimerizasyon reaksiyonu sonucunda PAH'lara dönüşmüştür (Susanti ve ark. 2014).

Doymamış bileşenlerin C-C bağlarının kırılması dien, kısa zincirli yağ asitleri ve hidrokarbon radikallerinin oluşmasını sağlamıştır. C=C bağlarını içeren kısa zincirli yağ asitlerinin dekarboksilasyonu siklik hidrokarbonların oluşmasına neden olmuştur (Guo ve ark. 2010a).

Biyokütlenin içerdiği azot nedeniyle DCM'de çözünen sıvı ürün içerisinde amin grubuna rastlanmıştır. Hidrotermal koşullar altında proteinin parçalanma ürünü amin ile karbonhidratların parçalanma ürünü olan şekerler arasında gerçekleşen Maillard reaksiyonları sonucunda azot içeren siklik aromatik bileşikler elde edilmiş olup sonuçların literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Maillard reaksiyonu ile serbest radikal (SR) tutucu oluşumu gerçekleşmektedir. Azot içeren heteroksiklik bileşikler kararlı SR katyonlarını oluşturarak SR tutucu gibi davranırlar. SR zincir reaksiyonunu başlatmak mümkün değildir fakat SR kombinasyon reaksiyonlarında daha kararsız diğer serbest radikallerle reaksiyona girerler. Bu nedenle SR konsantrasyonu ve SR zincir reaksiyonunun hızı azalır. Birçok gaz SR reaksiyonuna bağlı olarak elde edildiği için aminoasit ve protein varlığı gaz oluşumunu olumsuz yönde etkiler. Reaksiyon ortamında alkali tuzların varlığı ise bu engelleyici etkiyi önlemektedir (Kruse ve ark. 2007a, Huelsman 2014).

Sıcaklığın hem aktivasyon enerjisini hem de suyun yoğunluğunu etkilemesinden dolayı reaksiyon iz yolu farklılaşarak ürün dağılımı değişmiştir (Kruse ve Dinjus 2007b).

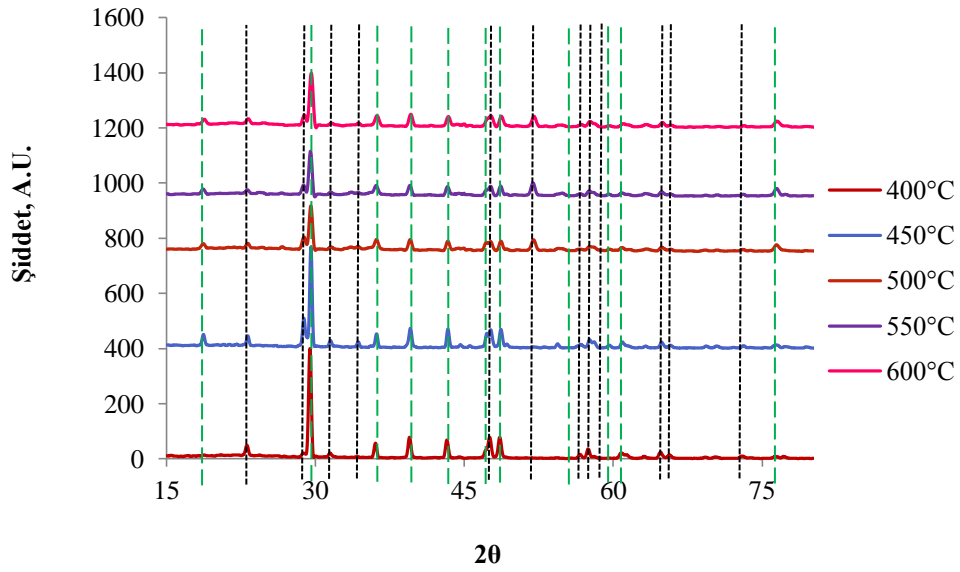
Literatürde sıklıkla rastlanan bir bileşen olan furfurala sıvı ürün içerisinde rastlanmamıştır. Furfural oluşumu için ortamda α -selülozun bozunması gerekmektedir (Carrier ve ark. 2012).

7.2.1.3 Sıcaklığın katı ürün bileşimine etkisi

270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında farklı sıcaklıklarda (400 ve 600°C) elde edilen katının karakterizasyonu XRD, FTIR ve SEM analiz yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir.

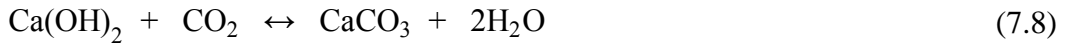
XRD analizi;

270 bar, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında farklı sıcaklıklarda (400 ve 600°C) elde edilen katının XRD analiz sonucu Şekil 7.10'da verilmektedir.



Şekil 7.10. 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında farklı sıcaklıklarda (400-600°C) reaktörden alınan katının XRD analiz sonucu; $\left| \begin{array}{l} \text{CaCO}_3 \\ \text{CaMoO}_4 \end{array} \right.$

Şekil 7.10’da görüldüğü gibi farklı sıcaklıklarda elde edilen katı içerisinde CaCO₃ ve CaMoO₄ kristal yapılarının mevcut olduğu belirlenmiştir. Ca(OH)₂’ın tamamen CaCO₃’a dönüştüğü tespit edilmiş olup literatürle uyumludur (Hernandez ve ark. 2007). İyonik reaksiyonların yürüdüğü süperkritik nokta yakınlarında iyonlarına (7.9), radikal reaksiyonların yürüdüğü yüksek sıcaklık bölgesinde ise radikallerine ayrılarak hidroksit formundan tamamen karbonat formuna dönüştüğü belirlenmiştir.

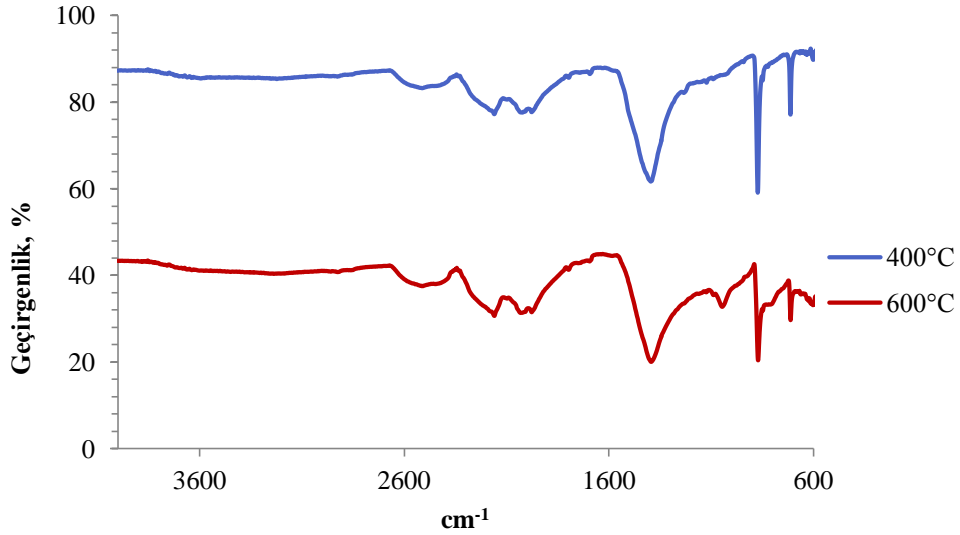


Ca(OH)₂’in CO₂’i absorplaması sonucunda SGYR hızlandırarak hidrojen miktarının artmasına neden olmuştur (Jin ve ark. 2014).

Şekil 7.10'da görüldüğü gibi 400 ve 600°C'de gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilen katı içerisinde CaMoO_4 varlığı tespit edilmiş olup literatür de benzer sonuçlarla karşılaşılmıştır. D'Jesus ve ark. (2006) molibdenin çözünerek reaktör yüzeyinden ayrıldığını tespit etmiş olup sıcaklığın 500°C'den 600°C'ye artmasıyla beraber konsantrasyonunda 7-10 kat arttığı ifade edilmiştir. Antal ve Xu (1999) talaş tozunun gazlaştırılmasında molibdenin katalitik aktivitesini test ederek gaz verimi ve GE'ni azaltarak katı oluşumunu arttırdığını bildirmiştir. Antal ve ark. (2000) ise katı içerisinde Cr, Mo ve W varlığını tespit etmiştir.

FTIR analizi:

270 bar, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)_2 varlığında farklı sıcaklıklarda (400 ve 600°C) elde edilen katının FTIR spektrumları Şekil 7.11'de verilmektedir.



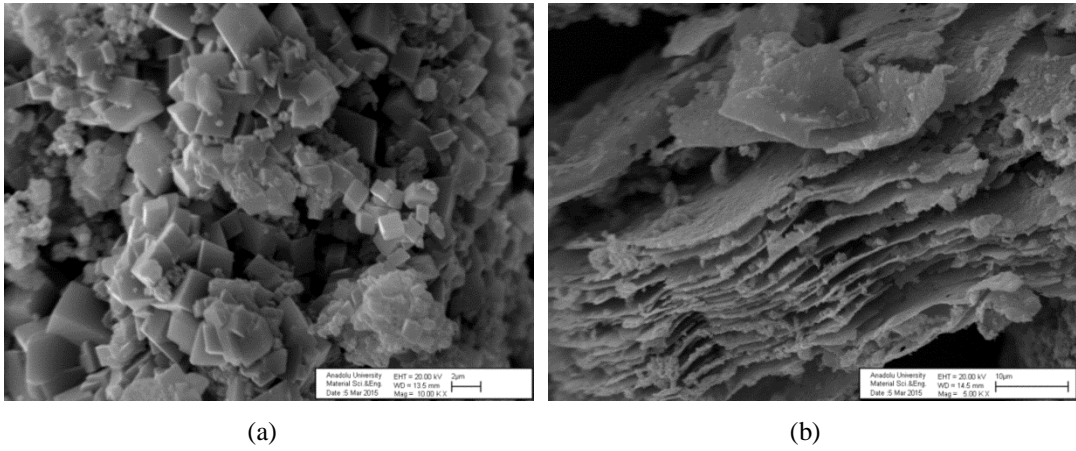
Şekil 7.11. 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)_2 varlığında farklı sıcaklıklarda (400-600°C) reaktörden alınan katının FTIR spektrumu

Şekil 7.11'de verilen spektrumda 1420 (yayvan pik), 874 ve 714 cm^{-1} (keskin pikler) de var olan adsorpsiyon bantları CaCO_3 varlığını göstermektedir

(Lanas ve ark. 2005). İki farklı sıcaklıkta elde edilen katının benzer yapıda olduğu belirlenmiştir.

SEM analizi;

270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında farklı sıcaklıklarda (400-600°C) gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonu sonucunda elde edilen katının SEM görüntüsü Şekil 7.12’de verilmektedir.

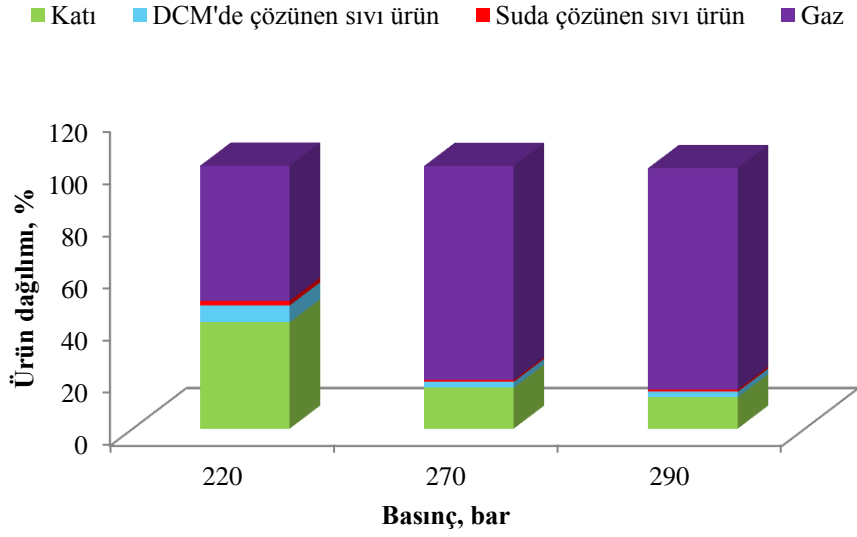


Şekil 7.12. 270 bar, 400°C, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında elde edilen katının SEM görüntüsü; a-) 400°C, b-) 600°C

SEM görüntülerinden kübik yapıda, farklı boyutlarda CaCO₃ varlığı tespit edilmiştir (Şekil 7.12a). Reaksiyon sıcaklığının artmasıyla reaktivite artmış olup katı ürünün yapısı değişmiştir. 400°C’de elde edilen katıda CaCO₃ varlığı net görülürken 600°C’de yapının katmanlara ayrıldığı belirlenmiştir (Şekil 7.12b).

7.2.2. Basıncın Etkisi

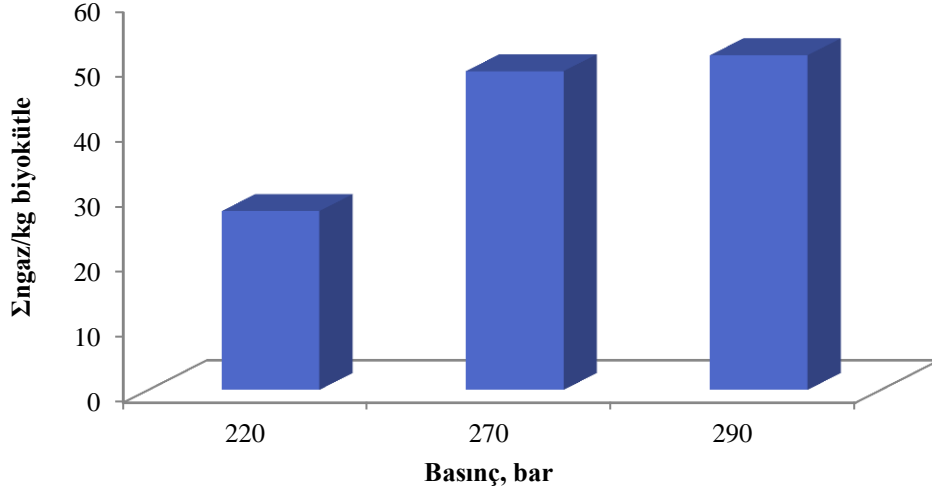
600°C, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında basıncın (220, 270, 209 bar) gaz, sıvı (DCM ve suda çözünen) ve katı miktarındaki değişime etkisi Şekil 7.13’de verilmektedir.



Şekil 7.13. 600°C, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında basıncın ürün dağılımına etkisi

Suyun kritik altı koşullarından süperkritik bölgeye geçilmesiyle gaz, sıvı (DCM ve suda çözünen) ve katı miktarında önemli değişimler olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.13). Süperkritik bölgede homojen reaksiyon ortamının sağlanmasıyla ara faz kütle transfer kısıtlamalarının üstesinden gelinmiş olup basıncın 220'den 270 bar'a arttırılmasıyla katı miktarı 2,6 kat azalırken gaz miktarı 1,6 kat artmıştır. Süperkritik koşullarda ise basıncın 270 bar'dan 290'a çıkartılmasıyla ürün dağılımlarının benzer olduğu tespit edilmiş olup süperkritik bölgede basıncın etkisi ihmal edilebilecek kadar azdır. Elde edilen verilerin literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir (Castello ve ark. 2013).

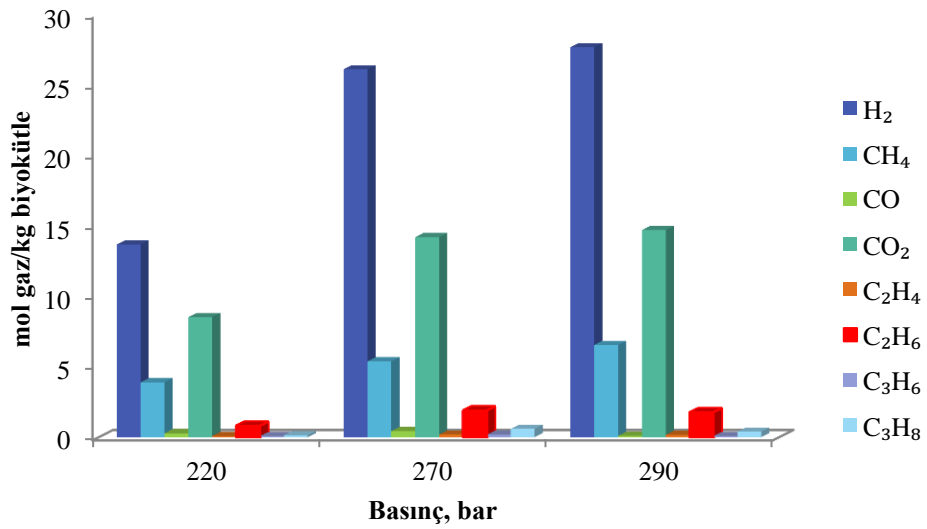
600°C, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında basıncın (220, 270, 209 bar) toplam gaz miktarındaki ($\Sigma n_{\text{gaz}}/\text{kg}$ biyokütle) değişime etkisi Şekil 7.14'de verilmektedir.



Şekil 7.14. 600°C, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında basıncın elde edilen toplam gaz ürün miktarına etkisi

Kritik altı bölgeden süperkritik bölgeye geçildiğinde biyokütle başına elde edilen toplam gaz miktarının iki katına çıktığı basıncın daha da artırılmasıyla önemli bir değişim olmadığı belirlenmiştir (Şekil 7.14).

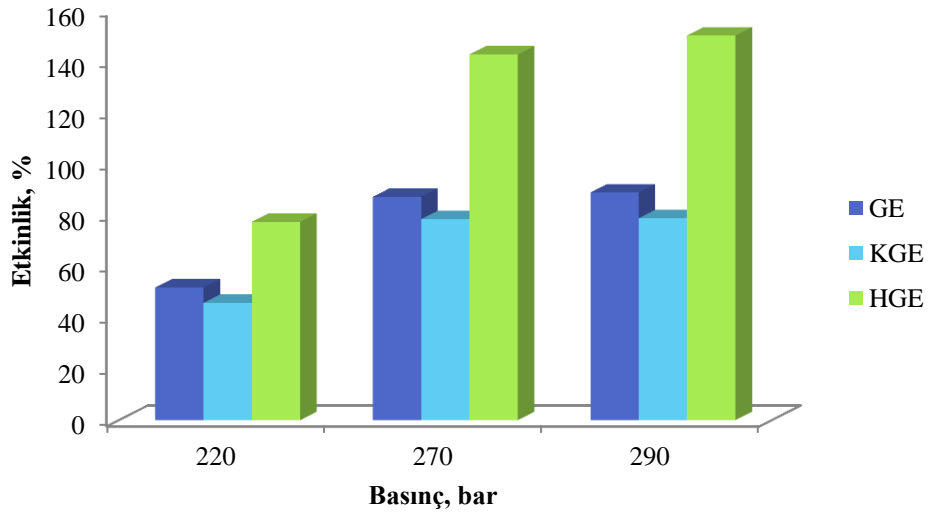
600°C, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında basıncın (220, 270, 209 bar) gaz ürün bileşimine etkisi Şekil 7.15’de verilmektedir.



Şekil 7.15. 600°C, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında basıncın gaz ürün bileşimine etkisi

Kritik altı koşullarda elde edilen H₂ miktarı 13,68 mol/kg biyokütle iken süperkritik koşula çıkıldığında verim 26,13 mol/kg biyokütle değerine ulaşmıştır. Basıncın 290 bar'a çıkartılmasıyla H₂ miktarında kayda değer bir değişim (27,70 mol /kg biyokütle) gözlenmemiştir (Şekil 7.15).

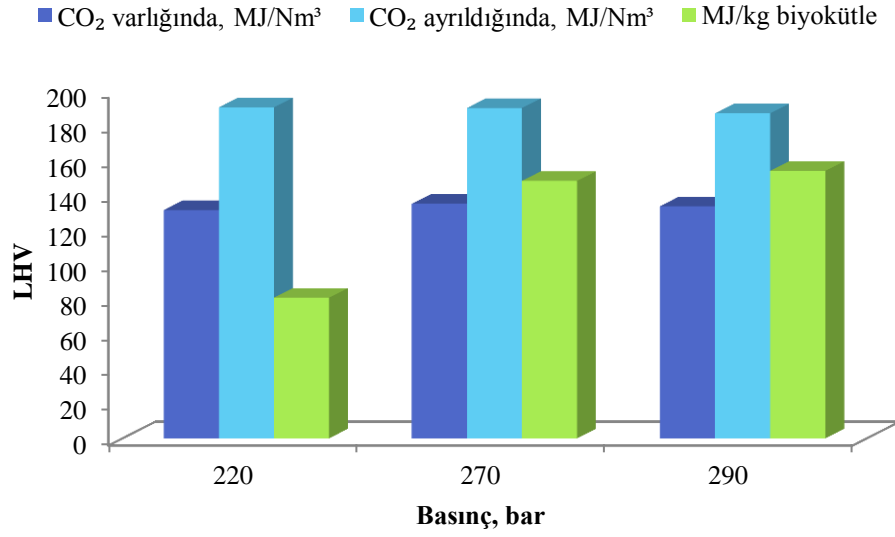
600°C, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında basıncın (220, 270, 209 bar) GE, KGE ve HGE'ye etkisi Şekil 7.16'da verilmektedir.



Şekil 7.16. 600°C, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında basıncın GE, KGE ve HGE'ye etkisi

Şekil 7.16'de görüldüğü gibi reaksiyon basıncı 220 bar'dan 270'e çıkartıldığında GE, KGE ve HGE sırasıyla 1,68, 1,71 ve 1,84 oranında artarken daha yüksek basınçlarda her üç etkinlikte de önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bunun nedeni kritik altı koşullardan süperkritik koşullara geçildiğinde suyun yoğunluk, dielektrik, viskozite gibi özelliklerinin değişiminden kaynaklanmaktadır.

600°C, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında basıncın (220, 270, 209 bar) alt ısı değere (LHV) etkisi Şekil 7.17'de verilmektedir.



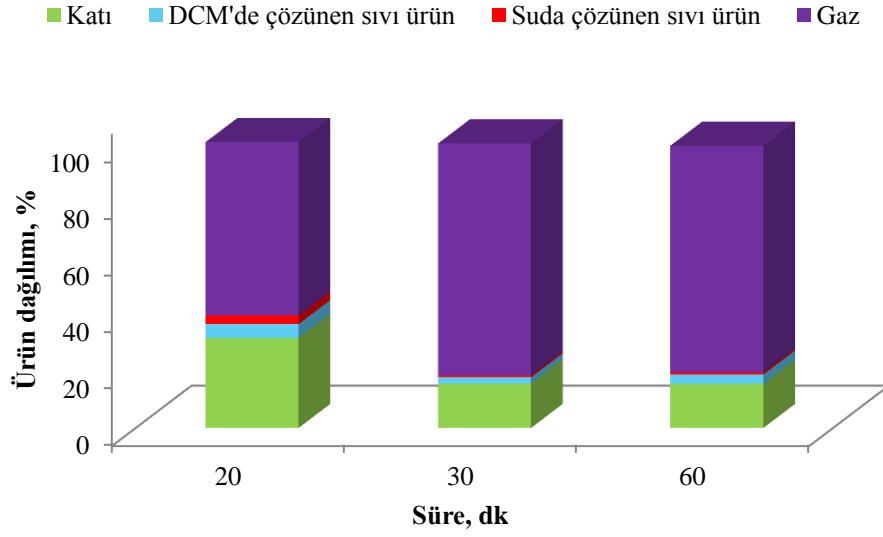
Şekil 7.17. 600°C, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında basıncın alt ısıl değere etkisi

220 bar basınçta gaz ürünün alt ısıl değeri CO₂ varlığında 131,50 MJ/Nm³ iken, 270 bar basınçta bu değer 135,05 MJ/Nm³'e çıkarken ortamdan CO₂'nun uzaklaştırılmasıyla önemli bir değişim gözlenmemiştir. Kritik altı bölgeden süperkritik bölgeye geçildiğinde birim biyokütle başına elde edilen ısıl değer ise 81,00'den 148,28 MJ'e artmıştır. Basıncın 270'den 290 bar'a çıkmasıyla kayda değer bir değişim olmadığından süperkritik bölgede basıncın önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir.

7.2.3. Sürenin Etkisi

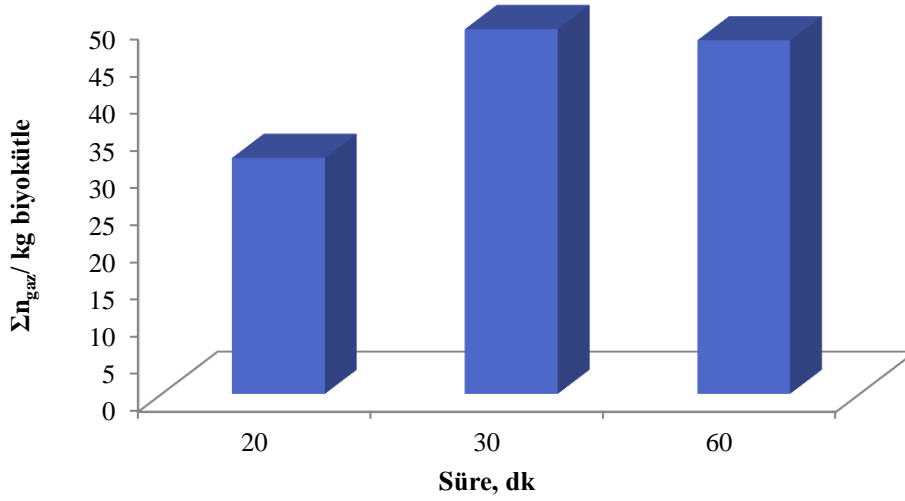
270 bar, 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında reaksiyon süresinin (20, 30, 60 dk) gaz, sıvı ve katı ürün miktarına etkisi Şekil 7.18'de verilmektedir.

Reaksiyon süresinin artmasıyla katı ve suda çözünen sıvı ürün miktarının azaldığı DCM'de çözünen sıvı ürünün ise önce azaldığı ardından polimerizasyon reaksiyonları nedeniyle arttığı belirlenmiştir (Şekil 7.18).



Şekil 7.18. 270 bar, 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında sürenin (20-60 dk) elde edilen gaz, sıvı ve katı ürün dağılımına etkisi

270 bar, 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında gaz miktarının reaksiyon süresi (20, 30, 60 dk) ile değişimi Şekil 7.19'da verilmektedir.

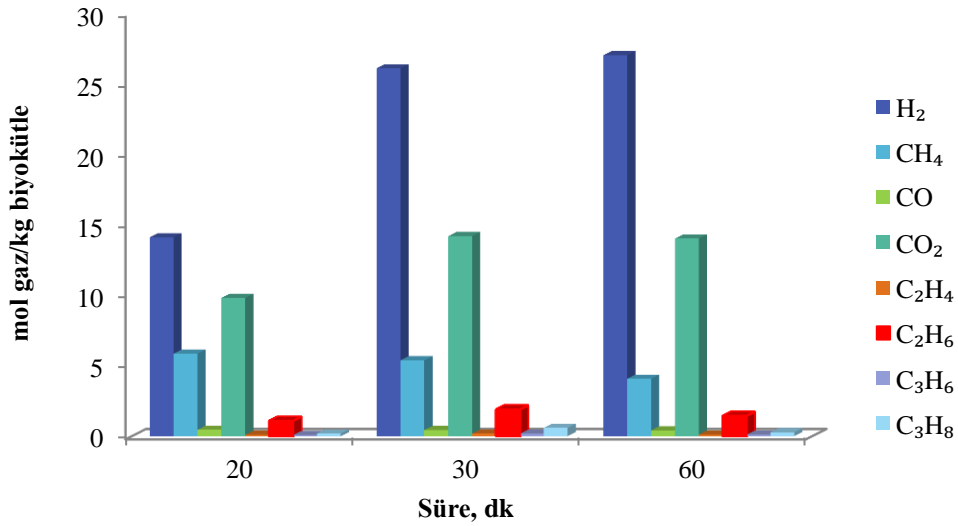


Şekil 7.19. 270 bar, 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında sürenin (20-60 dk) elde edilen gaz miktarına etkisi

Sürenin 20'den 30 dk'ya arttırılmasıyla elde edilen gaz miktarında artış gözlemlenirken reaksiyon süresinin daha da uzatılmasıyla önemli bir değişim gerçekleşmemiştir (Şekil 7.19).

Biyokütle başına oluşan gaz ürün miktarı açısından süre ile sıcaklık kıyaslandığında sürenin etkisinin az olduğu belirlenmiş olup elde edilen sonuçlar literatürle uyumludur (Acelas ve ark. 2014; Ebrahimi-Nik ve ark. 2013; Zhang 2011; Youssef ve ark. 2010; Xu ve Lancaster 2008; Williams ve Onwudili 2005).

270 bar, 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında reaksiyon süresinin (20, 30, 60 dk) gaz ürün bileşimine etkisi Şekil 7.20'de verilmektedir.

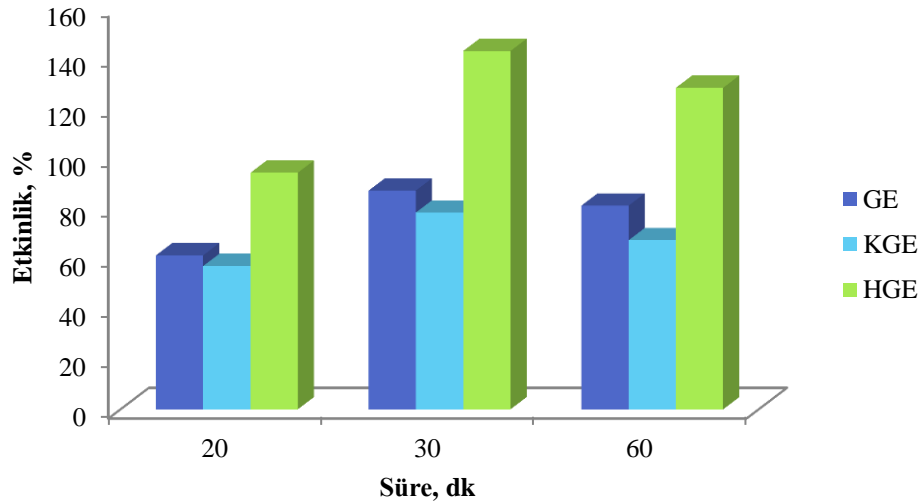


Şekil 7.20. 270 bar, 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında sürenin gaz ürün bileşimine etkisi

Sürenin 20 dk'dan 30'a çıkartılmasıyla biyokütle başına elde edilen H₂ miktarı 14,12'den 26,13 mole artarken CH₄ ve CO miktarlarında azalma söz konusudur. Bu eğilim SGRY ve ters yöndeki metanasyon reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır (Acelas ve ark. 2014). Sürenin 60 dk'ya uzatılmasıyla H₂'nin 27,06 mol/kg biyokütle'ye artarak önemli bir değişim olmadığı belirlenmiştir (Şekil 7.20). Buna bağlı olarak harcanan enerji maliyeti göz önüne alındığında 30 dk'nın uygun olduğu belirlenmiştir.

Kean ve ark. (2013) palmiye kabuğunun hidrotermal gazlaştırılmasında 50 dk'nın uygun olduğunu belirtmiş olup sürenin uzatılması ile gaz veriminin etkilenmediğini ifade edilmiştir. Basu ve Mettanant (2009) 300 bar ve 650°C'de pirinç kabuğunun gazlaştırılmasında sürenin 10 dk'dan 40'a çıkartılmasıyla H₂ miktarının 7'den 14 mol/kg biyokütle değerine arttığı, sürenin 60 dk'ya uzatılması durumunda ise önemli bir değişim olmadığı ifade edilmiştir. Zhang ve ark. (2009) 500°C'de %2 biyokütle varlığında sürenin (20, 40, 60 ve 120 dk) H₂ miktarına etkisini incelemiştir. Uygun sürenin 60 dk olduğu belirtilmiş olup H₂ miktarı 5,58 mol/kg biyokütle olarak tespit edilmiştir.

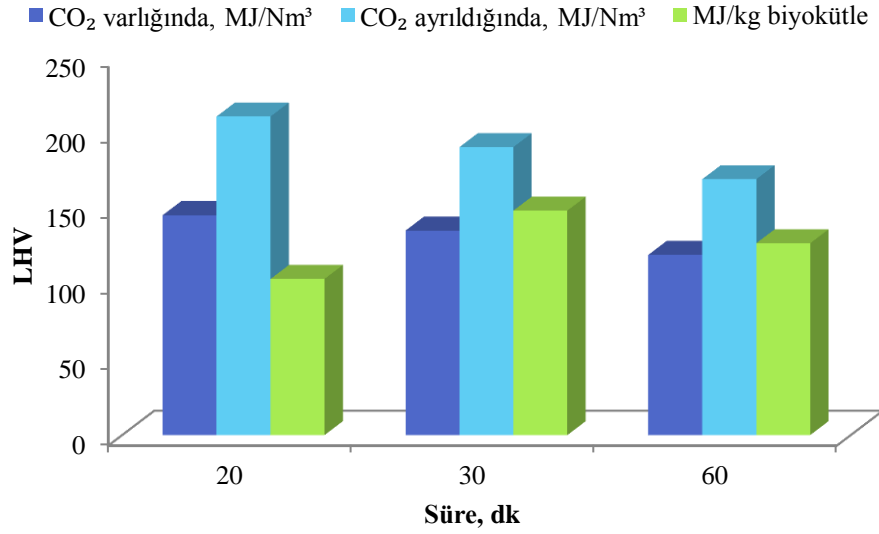
270 bar, 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında sürenin GE, KGE ve HGE'ye etkisi Şekil 7.21'de verilmektedir.



Şekil 7.21. 270 bar, 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında sürenin GE, KGE ve HGE'ye etkisi

Şekil 7.21'de görüldüğü gibi sürenin 20'den 30 dk'ya uzatılmasıyla GE, KGE ve HGE artmıştır. Sürenin daha da arttırılmasıyla toplam gaz miktarındaki düşüşe bağlı olarak her üç etkinlik de azalmıştır. HGE'nin yüzde yüzün üstünde olmasının nedeni BR'den kaynaklanmaktadır (Anonim 2015I; Rashidi ve Tavasoli 2014).

270 bar, 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında sürenin elde edilen gaz karışımının alt ısı değerine (LHV) etkisi Şekil 7.22'de verilmiştir.



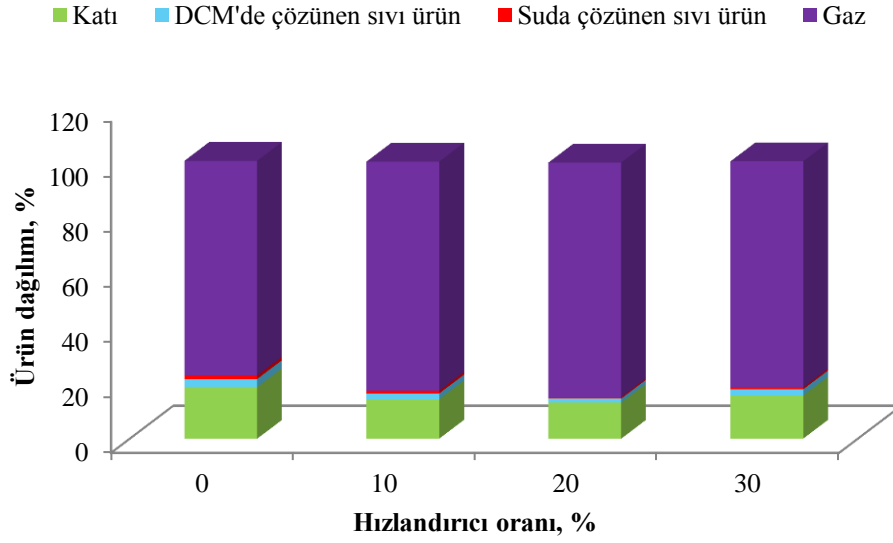
Şekil 7.22. 270 bar, 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında farklı sürelerde elde edilen gaz karışımının alt ısıl değeri

Alt ısıl değer CO₂ varlığında 145,24-119,05 MJ/Nm³, CO₂ ayrıldığında 169,00-210,45 MJ/Nm³ ve birim kütle başına 103,14-148,28 MJ aralığında değişmektedir (Şekil 7.22). 20-60 dk reaksiyon süresinde metan azalıp H₂ miktarı artarken 30 dk da hafif hidrokarbon karışım oranının artmasından ötürü alt ısıl değer maksimum değerine ulaşmıştır.

H₂ miktarı, GE, KGE ve HGE'ne bağlı olarak 270 bar, 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında uygun reaksiyon süresinin 30 dk olduğu tespit edilmiştir.

7.2.4. Hızlandırıcı Oranının Etkisi

270 bar, 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında Ca(OH)₂ miktarının (%0, 10, 20, 30) gaz, sıvı ve katı ürün miktarına etkisi Şekil 7.23'de verilmektedir.

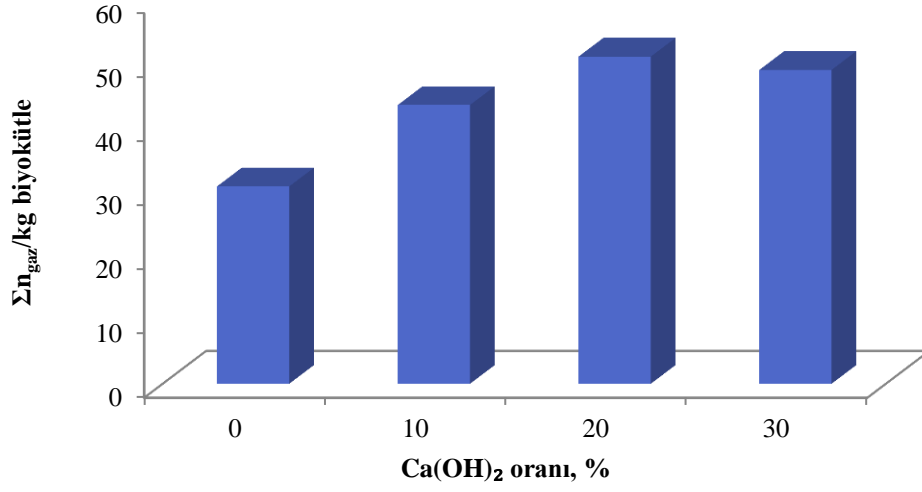


Şekil 7.23. 270 bar, 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında Ca(OH)₂ miktarının gaz, sıvı ve katı ürün dağılımına etkisi

Ca(OH)₂ varlığında gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında sıvı ve katı ürün miktarının azaldığı gaz miktarının ise arttığı belirlenmiştir (Şekil 7.23). Hızlandırıcı olmadan gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda %77,89 gaz ürün elde edilirken %20 Ca(OH)₂ varlığında bu değer %85,05'e çıkmıştır. Ca(OH)₂ oranı %20'nin üzerine çıkartıldığında katı miktarındaki artışın nedeni CaCO₃'ün hidrate formunda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Ramsurn 2013).

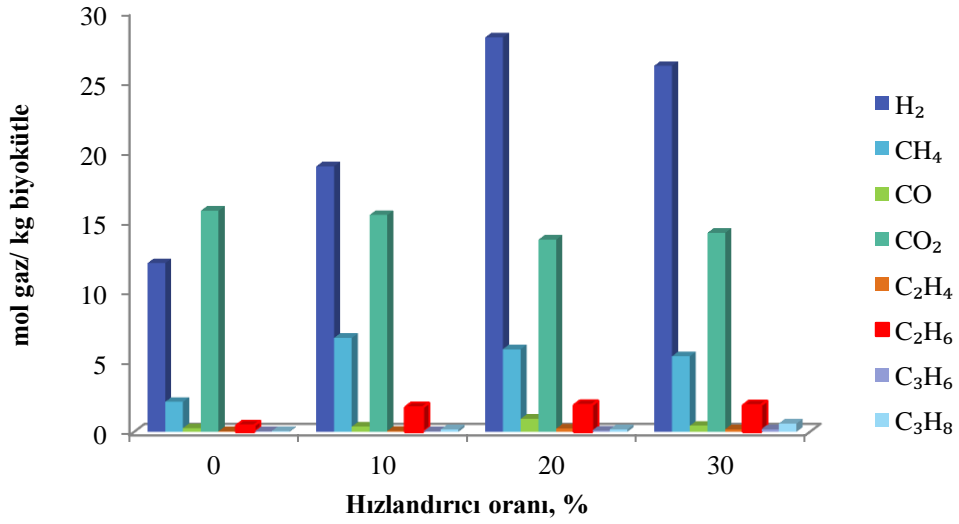
270 bar, 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında Ca(OH)₂ oranının (%0, 10, 20, 30) toplam gaz miktarına etkisi Şekil 7.24'de verilmektedir.

Patates atığının süperkritik su ortamında 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında gazlaştırılması sonucunda 30,82 mol gaz/kg biyokütle verim elde edilirken ortama Ca(OH)₂ eklenmesi durumunda gaz miktarı artmıştır. Şekil 7.24'de görüldüğü gibi maksimum gaz miktarına (51,10 mol/kg biyokütle) %20 Ca(OH)₂ varlığında ulaşılmıştır.



Şekil 7.24. 270 bar, 600°C, 30 dk ve %2,5 besleme oranında Ca(OH)₂ oranının elde edilen gaz miktarına etkisi

270 bar, 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında Ca(OH)₂ oranının (%0, 10, 20, 30) gaz ürün bileşimine etkisi Şekil 7.25’de verilmektedir.

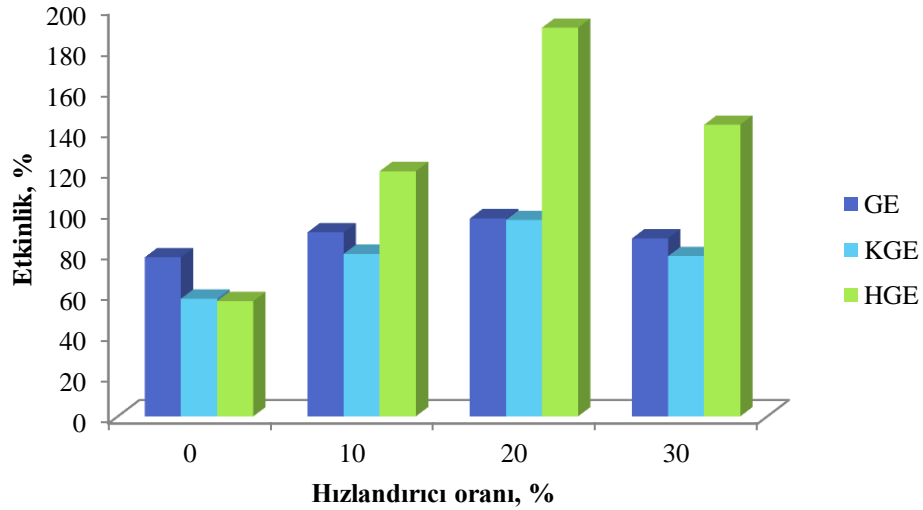


Şekil 7.25. 270 bar, 600°C, 30 dk ve %2,5 besleme oranında Ca(OH)₂ oranının gaz ürün bileşimine etkisi

Reaksiyon ortamına %10 Ca(OH)₂ eklendiğinde CH₄ miktarının yaklaşık 3 kat arttığı belirlenmiştir (Şekil 7.25). Bu artışın nedeni metanasyon

reaksiyonundan ($\text{CO}+3\text{H}_2\leftrightarrow\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$) kaynaklanmıştır (Ramsurn 2013; Jin ve ark. 2014). Alkali hızlandırıcı C-C bağlarının kırılmasını sağlayarak H_2 oluşumunu arttırmıştır (He ve ark. 2014). Ayrıca $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reaksiyon sırasında oluşan CO_2 'i adsorplayarak karbonat formuna dönüşmüş olup CO_2 miktarının azalmasına neden olmuştur (Jin ve ark. 2014; Pei ve ark. 2009). Le Chatelier ilkesine göre denge ürünler yönüne kayarak H_2 miktarı artmıştır.

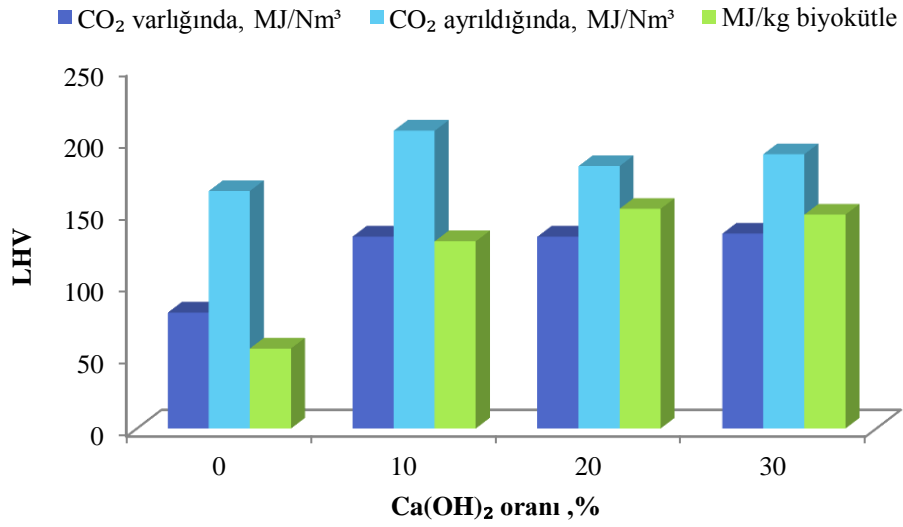
270 bar, 600°C , 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranının sırasıyla GE, KGE ve HGE'ne etkisi Şekil 7.26'da verilmektedir.



Şekil 7.26. 270 bar, 600°C , 30 dk ve %2,5 besleme oranında $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranının GE, KGE ve HGE'ye etkisi

Şekil 7.26'da görüldüğü gibi reaksiyon ortamına $\text{Ca}(\text{OH})_2$ eklendiğinde GE, KGE ve HGE'nin arttığı belirlenmiştir. (7.8) eşitliğine göre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reaksiyon sırasında oluşan CO_2 'i adsorplayıp SGYR'nda dengeyi ürünler yönüne kaydırarak H_2 miktarının arttırmasına neden olmuştur. Reaksiyon ortamında H_2 miktarının artması HGE'yi arttırmıştır.

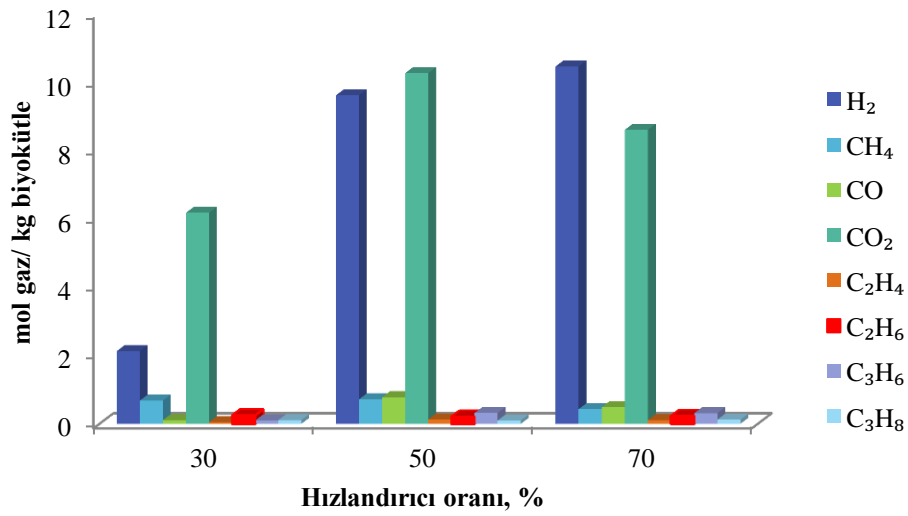
Farklı $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oranlarında 270 bar, 600°C , 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında elde edilen gaz ürünün alt ısıl değerindeki (LHV) değişim Şekil 7.27'de verilmiştir.



Şekil 7.27. 270bar, 600°C, 30 dk, %2,5 besleme oranı ve farklı Ca(OH)₂ oranında elde edilen gaz karışımının alt ısıl değeri

Alt ısıl değer CO₂ varlığında 80,34-135,03 MJ/Nm³, CO₂ ayrıldığında 164,66-206,42 MJ/Nm³ aralığında değişmektedir (Şekil 7.27). Birim kütle başına maksimum alt ısıl değer (152,28 MJ) %20 hızlandırıcı varlığında elde edilmiştir.

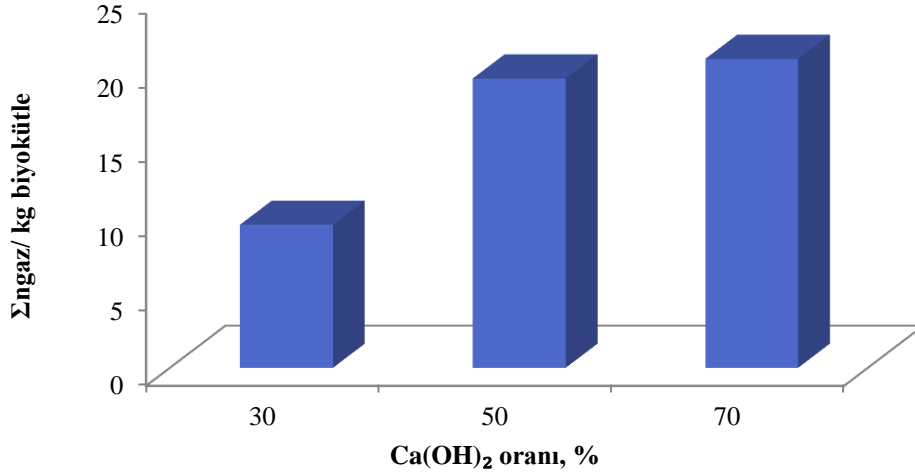
Sıcaklık reaksiyonun aktivasyon enerjisini önemli ölçüde etkilediği için 400°C, 270 bar, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında Ca(OH)₂ (%30-70) miktarının gaz ürün dağılımına etkisi incelenmiştir (Şekil 7.28).



Şekil 7.28. 270 bar, 400°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında Ca(OH)₂ miktarının gaz ürün bileşimine etkisi

Ca(OH)₂ oranının %30'dan 50'ye çıkartılmasıyla H₂ miktarının 4,5 kat arttığı belirlenmiştir. Hızlandırıcı miktarının daha da artmasıyla önemli bir değişim olmadığı belirlenmiştir (Şekil 7.28).

270 bar, 400°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında Ca(OH)₂ oranının (%30-70) gaz miktarına etkisi Şekil 7.29'da verilmektedir.



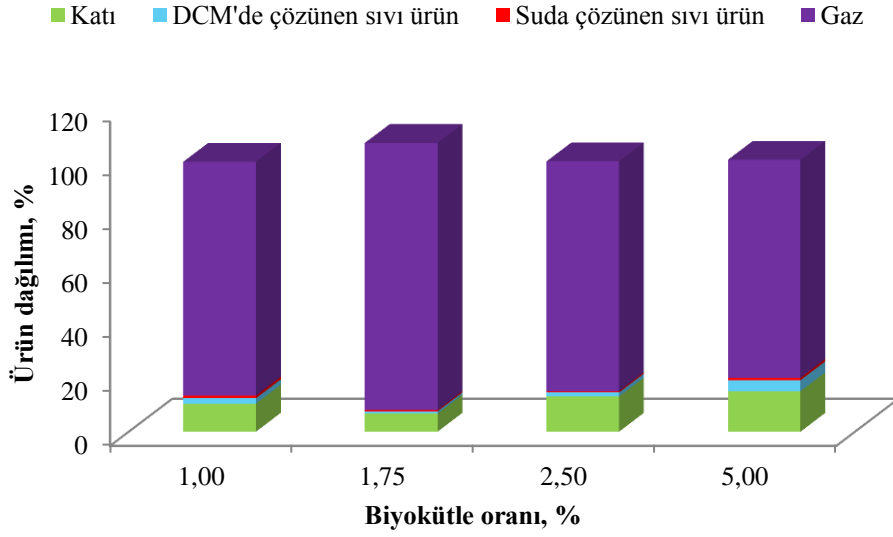
Şekil 7.29. 270 bar, 400°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında Ca(OH)₂ miktarının gaz miktarına etkisi

400°C'de hızlandırıcı oranının %30'dan 50'ye artması ile gaz miktarının 9,61'den 19,45 mol/kg biyokütleyle arttığı Ca(OH)₂ oranının daha da arttırması ile gaz miktarında önemli bir değişim olmadığı belirlenmiştir (Şekil 7.29).

270 bar, 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında uygun Ca(OH)₂ miktarının %20 olduğu tespit edilmiştir.

7.2.5. Biyokütle Oranın Etkisi

270 bar, 600°C, 30 dk ve %20 Ca(OH)₂ varlığında biyokütle oranının (%1,00-5,00) gaz, sıvı ve katı miktarına etkisi Şekil 7.30'da verilmektedir.

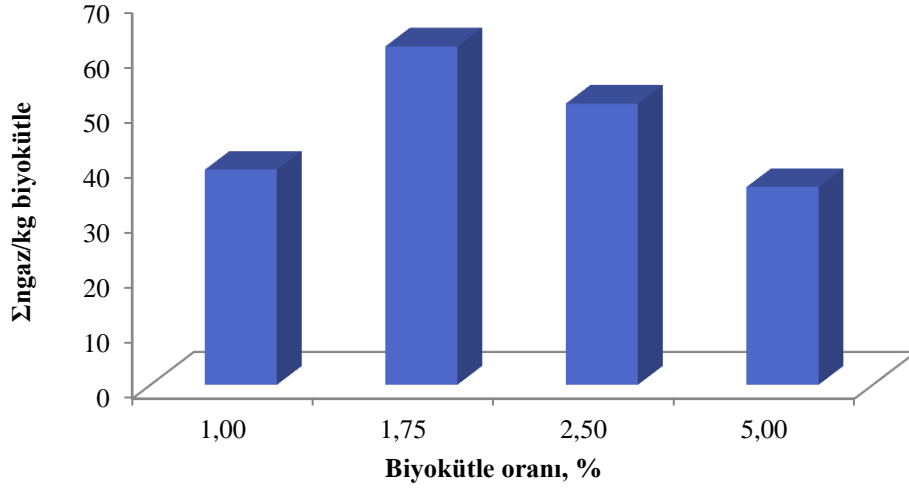


Şekil 7.30. 270 bar, 600°C, 30 dk ve %20 Ca(OH)₂ varlığında biyokütle oranının gaz, sıvı ve katı ürün miktarına etkisi

270 bar, 600°C, 30 dk ve %20 Ca(OH)₂ varlığında biyokütle oranının %5,00'den %1,75'e azaltılmasıyla gaz miktarının %80,73'den %98,93'e arttığı katı ve DCM'de çözünen ürün miktarlarının ise azaldığı belirlenmiştir. Biyokütle oranının daha da düşürülmesi ile gaz miktarının azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 7.30).

Suyun başlıca etkilerinden biri seyreltme özelliği olup tercihen tek moleküllü reaksiyonların ilerlemesini sağlayarak DCM'de çözünen sıvı ürün oluşumu önler (Kruse ve Dinjus 2007b). Suyun kritik sıcaklığı yüksek olduğu için süperkritik suyun bozunma reaksiyonlarında C-C bağlarının parçalanması için reaksiyon ortamı olarak kullanılması uygundur. Bu tür süreçlerde yan reaksiyon olarak parçalanma ürünlerinin istenmeyen polimerizasyonu gerçekleşirken suyun "seyreltme" özelliği neticesinde ise polimerizasyon oluşumu azaltılır (Kruse ve Vogel 2008).

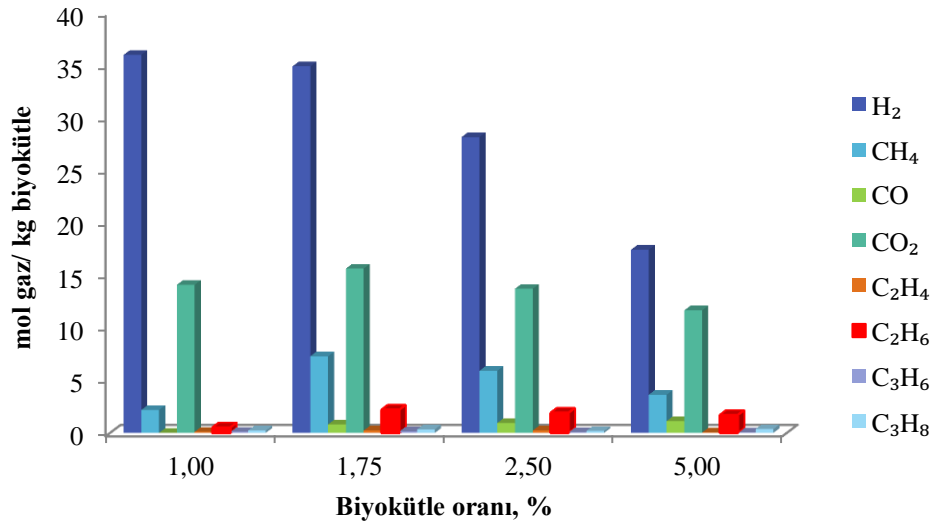
270 bar, 600°C, 30 dk ve %20 Ca(OH)₂ varlığında toplam gaz karışım miktarının biyokütle oranıyla değişimi Şekil 7.31'de verilmektedir.



Şekil 7.31. 270 bar, 600°C, 30 dk ve %20 Ca(OH)₂ varlığında biyokütle oranının gaz karışım miktarına etkisi

Biyokütle oranının %5,00'den %1,75'e azaltılmasıyla gaz miktarının 35,93'den 61,50 mol/kg biyokütleyle arttığı belirlenmiştir (Şekil 7.31).

270 bar, 600°C, 30 dk ve %20 Ca(OH)₂ varlığında biyokütle oranının gaz ürün bileşimine etkisi Şekil 7.32'de verilmektedir.



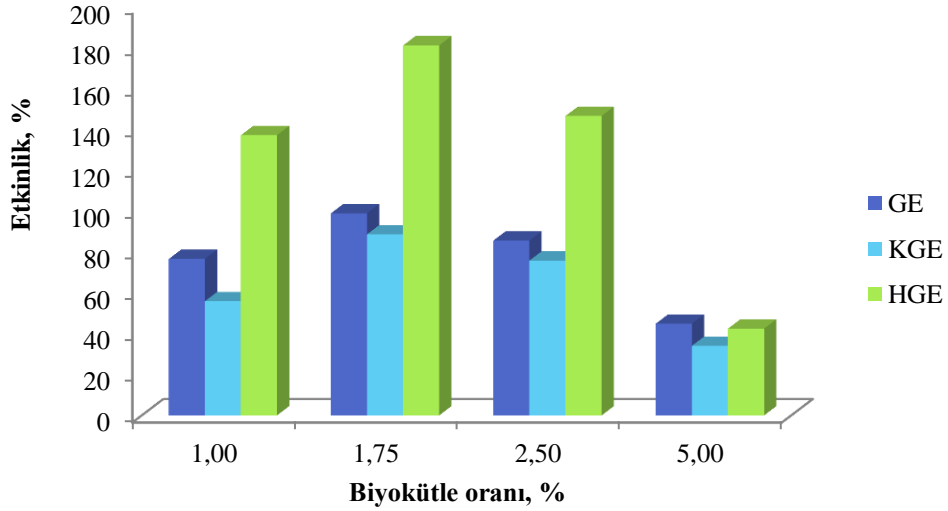
Şekil 7.32. 270 bar, 600°C, 30 dk ve %20 Ca(OH)₂ varlığında biyokütle oranının gaz ürün bileşimine etkisi

Gaz karışımının başlıca ürünlerini H₂ ve CO₂ oluşturmaktadır (Şekil 7.32). Biyokütle oranı arttığında H₂ verimi 35,97'den 17,42 mol/kg biyokütleyle azalırken CO verimi 0,005'den 1,11 mol/kg biyokütleyle artmıştır. Elde edilen sonuçlar Guo ve ark. (2007) elde ettiği sonuçlarla uyumluluk göstermektedir.

Matsumura ve ark. (2005) glikoz oranını %1'den %17'ye arttırdığında gaz ürün karışımında H₂, CH₄ ve CO₂ veriminin düştüğünü belirlemişlerdir. Byrd ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada 700°C ve 248 bar basınçta glikoz oranının %1'den 5'e çıkartılmasıyla H₂ verimi azalmıştır. Susanti ve ark. (2012) glikoz oranını %1,8'den 15'e arttırdığında H₂ veriminin 62,17'den 32,64 mol/kg biyokütleyle düştüğünü belirtmiştir.

Reaktörde artan su miktarı termodinamik denge eşitliklerine bağlı olarak dönüşümün artmasına neden olmuştur. Ayrıca artan su miktarı BR reaksiyonunu H₂ ve CO₂ oluşumu yönüne kaydırmıştır (Elliot 2008).

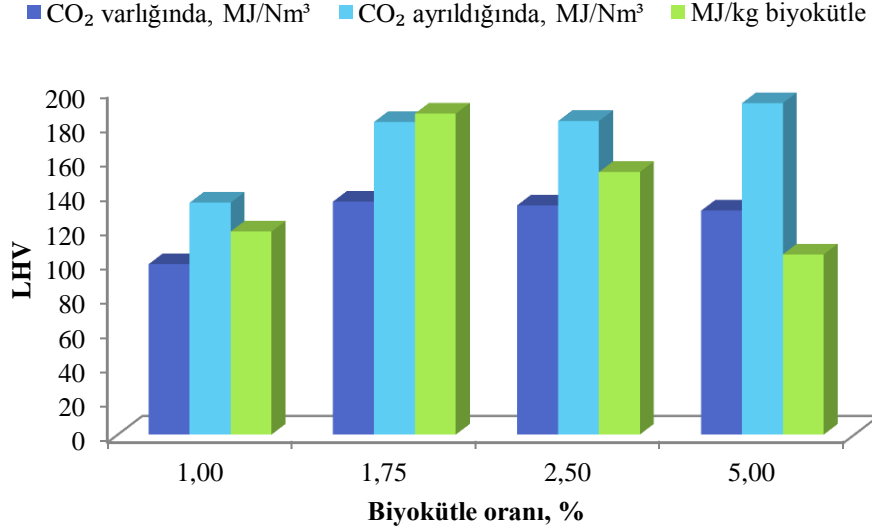
270 bar, 600°C, 30 dk ve %20 Ca(OH)₂ varlığında biyokütle oranının sırasıyla GE, KGE ve HGE'ye etkisi Şekil 7.33'de verilmektedir.



Şekil 7.33. 270 bar, 600°C, 30dk ve %20 Ca(OH)₂ varlığında biyokütle oranının GE, KGE ve HGE'ye etkisi

Şekil 7.33'de görüldüğü gibi biyokütle oranının arttırılması ile GE, KGE ve HGE azalmıştır.

Gaz karışımının alt ısı değeri (LHV) (6.11) eşitliğine bağlı olarak belirlenmiş olup Şekil 7.34’de verilmektedir.



Şekil 7.34. 270 bar, 600°C, 30dk ve %20 Ca(OH)₂ varlığında biyokütle oranının elde edilen gaz karışımının alt ısı değerine etkisi

Alt ısı değeri CO₂ varlığında 98,85-135,17 MJ/Nm³, CO₂ hesaba katılmadığında ise 134,48-192,30 MJ/Nm³ aralığında değişmektedir (Şekil 7.34). Kg başına elde edilecek maksimum enerji 186,21 MJ (Ek-6) olup benzinin yaklaşık 4 katıdır.

H₂ miktarı, GE, KGE, HGE ve LHV’ye bağlı olarak 270 bar, 600°C, 30 dk ve %20 Ca(OH)₂ miktarında uygun biyokütle oranının %1,75 olduğu belirlenmiştir.

7.3. Ru/C Varlığında Biyokütlenin Süperkritik Su Gazlaştırma Reaksiyonu

Biyokütlenin 600°C, 30 dk, %1,75 biyokütle oranı, %20 Ru/C katalizörü ve %20 Ru/C’a 1’e 5 oranında Ca(OH)₂ ilave edilerek gerçekleştirilen gazlaştırma sonuçları Çizelge 7.6’da verilmektedir.

Çizelge 7.6. Farklı katalizör/hızlandırıcı türlerinin elde edilen gaz ürün bileşimine etkisi

Katalizör, Hızlandırıcı	Gaz ürün verimi, mol/kg biyokütle							
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
Ca(OH) ₂	34,88	7,29	0,81	15,64	0,22	2,20	0,13	0,33
Ru/C	41,77	10,24	-	35,30	0,21	2,46	0,10	0,26
Ru/C:Ca(OH) ₂ (1:5)	44,02	10,51	-	32,86	0,34	2,58	0,14	0,29

Çizelge 7.6'da görüldüğü gibi Ca(OH)₂ varlığında gerçekleştirilen gazlaştırma sonucunda H₂ verimi 34,88 mol/kg biyokütle iken Ru/C katalizörü varlığında bu değer 41,77'e artmıştır. Ortama eklenen Ca(OH)₂ oluşan CO₂ ile reaksiyona girerek H₂ miktarının (44,02 mol/kg biyokütle) daha da artmasını sağlamıştır.

600°C, 30 dk, %1,75 biyokütle oranı, %20 Ru/C katalizörü ve %20 Ru/C'a 1'e 5 oranında Ca(OH)₂ ilave edilerek gerçekleştirilen gazlaştırma sonucunda elde edilen gaz karışımının alt ısı değeri (LHV) Çizelge 7.7'de verilmiştir.

Çizelge 7.7. Farklı katalizör/hızlandırıcı türlerinin elde edilen gaz karışımının alt ısı değerine etkisi

Katalizör, Hızlandırıcı	MJ/Nm ³		MJ/kg biyokütle
	LHV-I	LHV-II	LHV
Ca(OH) ₂	135,17	181,27	186,21
Ru/C	111,88	183,63	226,40
Ru/C:Ca(OH) ₂ (1:5)	117,37	184,00	238,56

Çizelge 7.7'de görüldüğü gibi gaz karışımı içerisinde CO₂ varlığı söz konusu iken alt ısı değeri (LHV-I) 111,88-135,17 MJ/Nm³, CO₂'in hesaba katılmadığı (LHV-II) durumunda ise 181,27-184,00 MJ/Nm³ aralığında değişmektedir. Özellikle Ru/C varlığında CO₂ miktarının fazla olması (Çizelge 7.6) diğer bileşenlerin bağıl oranlarını düşürdüğünden alt ısı değerinin farklılaşmasına neden olmuştur. Bölüm 7.2.1.1'de belirtildiği gibi CO₂'in gaz

karışımından uzaklaştırılması gerekmektedir. Ru/C:Ca(OH)₂ varlığında gerçekleştirilen gazlaştırma sonrasında kg başına elde edilen maksimum enerji 238,56 MJ'dür.

7.4. CaCO₃ Varlığında Biyokütlenin Süperkritik Su Gazlaştırma Reaksiyonu

7.4.1. Plackett-Burman Deney Tasarımı

Plackett-Burman deney tasarım yöntemi ile optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiş olup deney değişkenleri Çizelge 7.8'de verilmektedir.

Çizelge 7.8. Plackett-Burman deney tasarım parametreleri

Değişken No	Değişken	Düşük Düzey	Yüksek Düzey
X ₁	Sıcaklık, °C	400	600
X ₂	Süre, dk	10	30
X ₃	CaCO ₃ oranı	10	30

Bu yöntem, bir deney sisteminde seçilen herhangi bir bağımlı parametre üzerinde, sistemdeki diğer bağımsız parametrelerin etkisini lineer olarak veren bir bağımsız değişken elimine yöntemidir (Aytar ve ark. 2013).

Deney tasarımına bağlı olarak seçilen bağımsız değişkenler ve bu koşullarda elde edilen gözlem değerleri (H₂ verimi) Çizelge 7.9'da verilmiştir.

Çizelge 7.9. Bağımsız değişkenlerin istatistiksel kombinasyonu ve yanıtları

Bağımsız Değişkenler			Verim
X ₁	X ₂	X ₃	mol H ₂ /kg biyokütle
600	10	30	21,78
600	30	10	27,32
400	30	30	12,83
600	10	30	21,72
600	30	10	26,01
600	30	30	33,05
400	30	30	12,52
400	10	30	11,63
400	10	10	6,89
600	10	10	19,23
400	30	10	8,90
400	10	10	6,23
500	20	20	16,27
500	20	20	17,80

Minitab 14 paket programı kullanılarak gerçekleştirilen regresyon analiz sonuçları Çizelge 7.10’da verilmektedir.

Çizelge 7.10. Hidrojen verimi için tahmini etki ve katsayılar

Terim	Etki	Katsayı	T	P
Sabit	-	17,299	29,77	0,000
Sıcaklık	15,018	7,509	11,96	0,000
Süre	5,525	2,762	4,40	0,001
CaCO ₃	3,158	1,579	2,52	0,031

%95 güven seviyesinde ana faktör değişimi H₂ verimini önemli derecede (P<0,05) etkilemektedir (Çizelge 7.10).Toplam değişimin ne kadarını modelle açıklandığını gösteren R² değeri %94,41 olarak belirlenmiş olup H₂ verimindeki değişimi veren regresyon analiz sonucu aşağıdaki gibidir.

$$H_2 \text{ verimi}=17,299+7,509X_1+2,762X_2+1,579X_3 \quad (7.12)$$

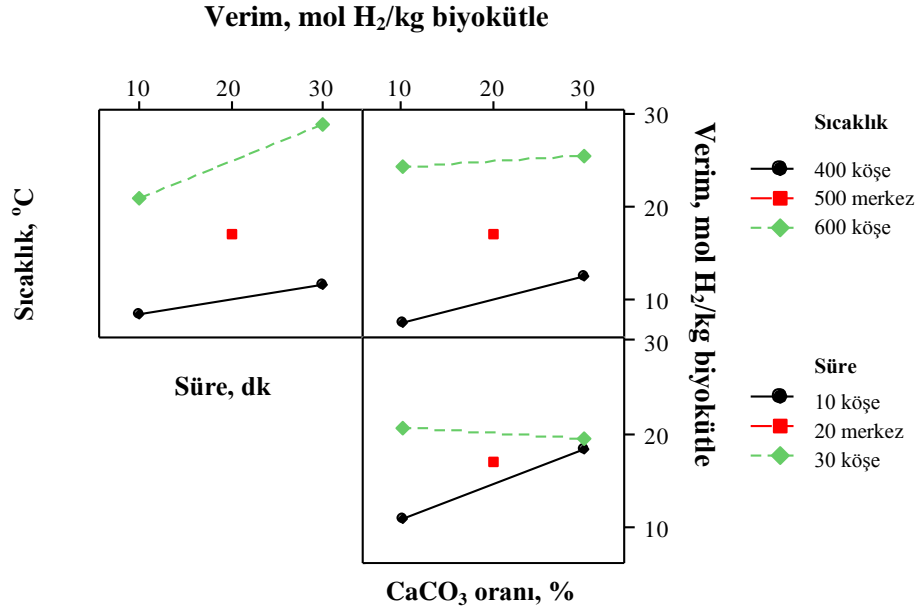
Bağımsız değişkenlerin bağımlı değişken (H₂ verimi) üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi Çizelge 7.11’de verilmiştir.

Çizelge 7.11. Deney tasarımına bağlı varyans analizi sonuçları

Değişimin Kaynağı	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama Kare	F	P
Ana etkiler	3	798,153	266,051	56,290	0,000
Kalan Hata	10	47,268	4,727	-	-
Eğim	1	0,162	0,162	0,030	0,864
Uyum eksikliği	4	44,809	11,202	24,390	0,002
Saf hata	5	2,296	0,459	-	-
Toplam	13	845,421	-	-	-

Patates atığının süperkritik su ortamında gazlaştırılmasında sıcaklık, süre ve CaCO₃ miktarının H₂ verimi üzerine etkisi araştırılmış olup %95 güven seviyesinde ana faktör değişiminin modeli önemli derecede (P<0,05) etkilediği belirlenmiştir (Çizelge 7.11). Ayrıca elde edilen veri setiyle modeli ifade eden regresyonun uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

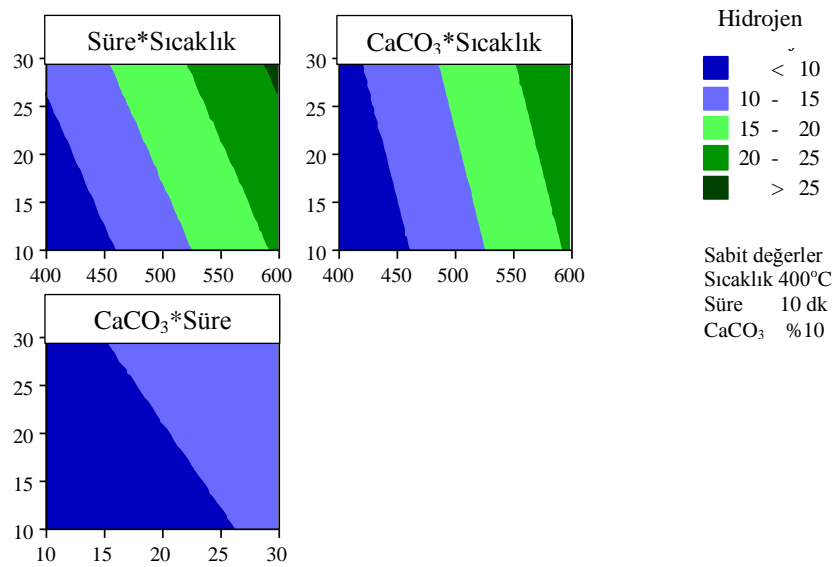
Şekil 7.35’de ana faktörlerin H₂ verimine etkisi verilmektedir.



Şekil 7.35. Faktör etkileşimlerinin H₂ verimine etkisi

Şekil 7.35’de görüldüğü gibi, sıcaklık, süre ve CaCO₃ oranı arasında faktör çizgilerinin kesişmemesi nedeniyle güçlü bir etkileşim söz konusu değildir. Etkileşimin olmaması faktörlerin birbirlerinden bağımsız olduklarını ifade etmektedir. Sıcaklık, süre ve CaCO₃ miktarı arttıkça H₂ verimi de artmıştır.

Şekil 7.36’da deneysel verilere bağlı olarak oluşturulan yanıt yüzey alanı verilmektedir.



Şekil 7.36. Yanıt yüzey alanı

%10 CaCO₃ varlığında süre-sıcaklık etkileşimi, 10 dk reaksiyon süresinde CaCO₃-sıcaklık etkileşimi ve 400°C'de elde edilen deneysel veriler kullanılarak CaCO₃-süre etkileşimi elde edilmiştir (Şekil 7.36).

CaCO₃ miktarı ve süre arttırılsa da H₂ verimi %20'nin üzerine çıkmazken sıcaklığın arttırılmasıyla birlikte verimde arzu edilen değerlere ulaşmıştır. Minitab paket programı kullanılarak maksimum H₂ verimini (29,79 mol/kg biyokütle) elde etmek için gazlaştırma koşulları 600°C sıcaklık, %30 CaCO₃ oranı ve 30 dk olarak belirlenmiştir. Deneysel olarak bu koşullarda 32,16 mol/kg biyokütle H₂ verimi elde edilmiştir. Teorik ve deneysel sonuçlar birbirine yakın olup modelin uygun olduğu belirlenmiştir. Deneysel tasarımı sonucunda H₂ verimini maksimum yapan reaksiyon koşulunda Ca(OH)₂ ile ek deney yapılarak verim 31,39 mol H₂/kg biyokütle olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak; Ca(OH)₂ ve CaCO₃ ile veriler sonuçlar elde edilmiştir.





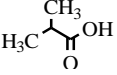
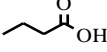
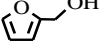
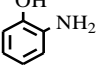
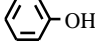
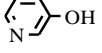
7.4.2. Sıcaklığın Sıvı Ürün Bileşimine Etkisi

30 dk ve %30 CaCO₃ varlığında 400 ve 600°C sıcaklıkta elde edilen sıvı ürünlerin kompozisyonu GC-MS analizi ile belirlenmiş olup suda çözünen sıvı ürünün bileşimi Çizelge 7.12'de verilmektedir.

Çizelge 7.12'de görüldüğü gibi suda çözünen sıvı ürün kompozisyonu reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişim göstermiştir. Sıcaklığın 400'den 600°C'ye artmasıyla asidik bileşenlerin bağıl yüzdesinin 90,03'dan 33,04'ye düştüğü keton grubunda yer alan 1-hidroksi-2-propanonun bağıl yüzdesinin ise 3,06'dan 21,64'e arttığı belirlenmiştir. 600°C'de keton oluşumunun hızlanmasının yanı sıra eş zamanlı asetik ve 2-propanoik aside dönüşmektedir. Yüksek sıcaklıkta asitlerin kolayca parçalanması neticesinde gaz ürün verimi artmıştır.



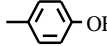
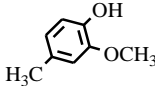

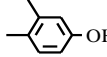
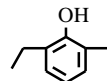
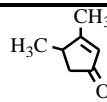
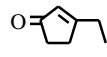


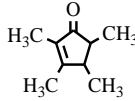




Bölüm 7.2.1.2'de belirtildiği gibi suda çözünen sıvı ürün içerisinde azotlu ve siklik bileşenlere rastlanmıştır.

Çizelge 7.12. %30 CaCO₃ varlığında farklı sıcaklıkta (400-600°C) suda çözünen sıvı ürünün kompozisyonu



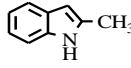
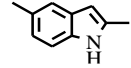
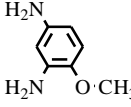

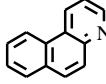
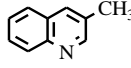


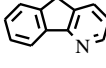
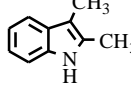
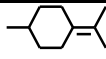

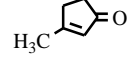

Grup	Bileşen	Kimyasal Yapı	Bağıl Oran, %	
			400°C	600°C
Keton	1-hidroksi-2-propanon		3,06	21,64
	2-prolidinon		3,44	-
Toplam			6,50	21,64
Asit	Asetik asit		64,47	30,24
	Propanoik asit		16,50	2,80
	2-metil-propanoik asit		6,11	-
	Bütanoik asit		2,95	-
Toplam			90,03	33,04
Furan	2-Furanmetanol		-	23,29
Fenol	o-Aminofenol		0,79	-
	Fenol		-	18,99
Toplam			0,79	18,99
Alkol	3-piridol		1,49	-
Genel Toplam			98,81	96,96

30 dk ve %30 Ca(OH)₂ varlığında farklı sıcaklıklarda (400 ve 600°C) gerçekleştirilen gazlaştırma sonucunda elde edilen DCM'de çözünen sıvı ürünün kompozisyonu Çizelge 7.13'de verilmektedir.


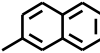

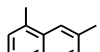
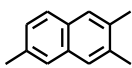
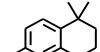
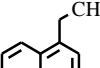

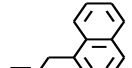
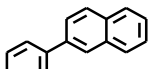
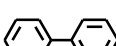

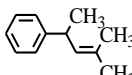
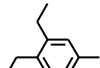
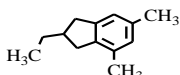
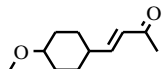
Çizelge 7.13. %30 CaCO₃ varlığında sıcaklığın fonksiyonu olarak DCM’de çözünen sıvı ürünün kompozisyonu

Grup	Bileşen	Kimyasal Yapı	Bağıl Oran, %	
			400°C	600°C
Fenol	Fenol		3,25	3,72
	2-metil-fenol		3,70	0,87
	4-metil-fenol		5,63	2,78
	Krezol		2,46	-
	2,6-dimetil-fenol		1,20	-
	3,4-dimetil-fenol		4,69	2,28
	2-etil-5-metil-fenol		1,33	-
Ara Toplam			22,26	9,65
	3,4-dimetil-2-siklopenten-1-on		3,64	
	3-etil-2-siklopenten-1-on		0,92	
	2,3,4-trimetil-2-siklopenten-1-on		5,79	
	3,4,4-trimetil-2-siklopenten-1-on		2,78	
	2-Siklopenten-1-one, 2,3,4,5-tetra		0,90	
	7-metilindan-1-on		2,39	
	2,3-dihidro-1H-inden-1-on		3,25	
	2-metil-1-indanon		1,58	
	1-(2-metil-1-siklopenten-1-il)-etanon		4,13	
Ara Toplam			25,38	-

Çizelge 7.13. (Devam) %30 CaCO₃ varlığında sıcaklığın fonksiyonu olarak DCM'de çözünen sıvı ürünün kompozisyonu

Grup	Bileşen	Kimyasal Yapı	Bağıl Oran, %	
			400°C	600°C
Aromatik N-heterosiklik	Indol		-	3,49
	1H-indol		1,42	-
	2-metil-1H-indol		2,73	-
	2,5-dimetil-1H-indol		1,00	0,61
	4-metoksi-1,3-benzenamin		1,22	-
	Kinolin		-	2,40
	Benzo[f]kinolin		-	0,88
	Kinolin, 3-metil-		-	0,46
	Kinolin, 8-metil-		-	0,87
	Isokinolin		-	0,47
5H-Indeno[1,2-b]piridin		-	4,42	
2,3-dimetil-1H-indol		-	1,57	
Ara Toplam			6,37	15,17
	Terpiolen		1,26	-
	2-metil-2-siklopenten-1-on		0,85	-
	3-metil-2-siklopenten-1-on		4,35	-
	2,3-dimetil-2-siklopenten-1-on		11,94	-
Ara Toplam			18,40	-

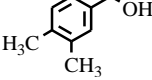
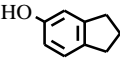

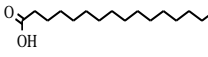
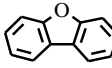
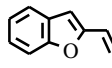
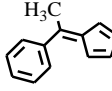
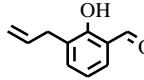
Çizelge 7.13. (Devam) %30 CaCO₃ varlığında sıcaklığın fonksiyonu olarak DCM'de çözünen sıvı ürünün kompozisyonu

Grup	Bileşen	Kimyasal Yapı	Bağıl Oran, %	
			400°C	600°C
	Naftalen		0,84	1,81
	2-metil-naftalen		1,02	3,33
	1,4-dimetil-naftalen		-	1,10
	1,7-dimetil-naftalen		-	1,96
	2,3,6-trimetil-naftalen		-	0,52
	İonen		3,31	-
	1-etil-naftalen		-	1,55
Aromatik				
Hidrokarbon	1-Isoprofenilnaftalen		-	0,84
	1-(2-profenil)-naftalen		-	1,59
	2-fenil-naftalen		-	1,20
	Bifenil		-	1,77
	1,3,5-trietil-benzen		1,19	-
	1,3-dimetil-2-bütenil-benzen		1,14	-
	1,2-dietil-4,5-dimetil-benzen		1,66	-
	2-etil-2,3-dihidro-4,6dimetil-1H-inden		1,27	-
	4-(4-metoksifenil) 3-büten-2-one		1,55	-
Ara Toplam			11,98	15,67

Çizelge 7.13. (Devam) %30 CaCO₃ varlığında sıcaklığın fonksiyonu olarak DCM'de çözünen sıvı ürünün kompozisyonu

Grup	Bileşen	Kimyasal Yapı	Bağıl Oran, %	
			400°C	600°C
PAH	Asenaftalin		0,94	5,32
	Fluoren		0,93	7,96
	1-metil-fluoren		-	1,92
	2-metil-9H-fluoren		-	4,28
	1-metil-antrasen		-	0,76
	Fenentren		-	11,60
	2-metil-fenantren		-	3,03
	4H-siklopenta[def]fenantren		-	2,77
	Piren		0,36	5,00
	1-metil-piren		-	1,77
	Fluorenten		-	4,87
	Trifenilen		-	1,22
	11H-Benzo[a]fluoren		-	1,42
	Toplam			2,23

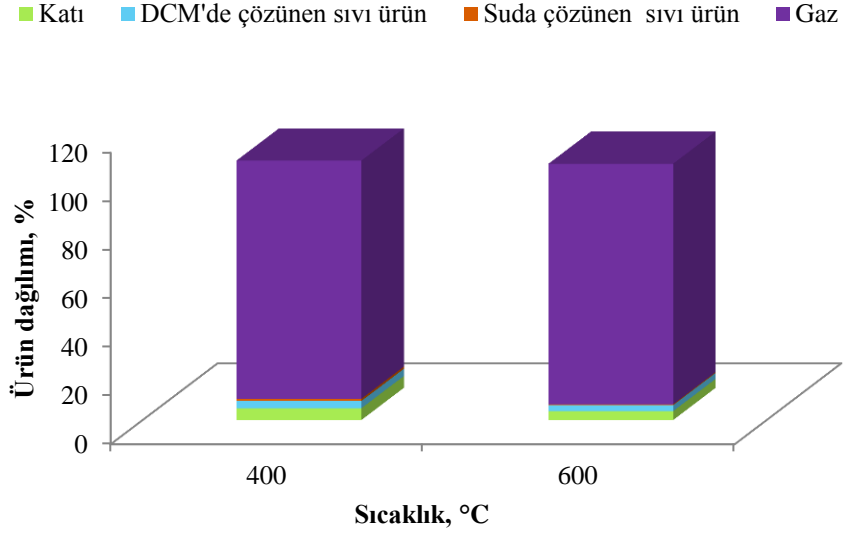
Çizelge 7.13. (Devam) %30 CaCO₃ varlığında sıcaklığın fonksiyonu olarak DCM’de çözünen sıvı ürünün kompozisyonu

Grup	Bileşen	Kimyasal Yapı	Bağıl Oran, %	
			400°C	600°C
Alkol	3,4-dimetilbenzilalkol		1,68	-
	2,3-dihidro-1H-Inden-5-ol		1,07	-
	1-naftol		1,06	-
Ara Toplam			3,81	-
Karboksilik Asit	n-hekzadekanoik asit		1,88	1,14
	Dibenzofuran		-	1,55
Furan	2-etil-benzofuran		-	0,56
	Ara Toplam			-
Dien	Metilfenilfulven		-	1,32
	2-hidroksi-3-(2-propenil)-benzaldehit		1,27	-
Ara Toplam			1,27	1,32
Genel Toplam			93,58	96,98

Çizelge 7.13’de görüldüğü gibi DCM’de çözünen sıvı ürün içerisinde 400°C’de keton ve fenol 600°C’de ise PAH’ların baskın olduğu tespit edilmiş olup elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir (Xu ve ark. 2013). Bölüm 7.2.1.2’de belirtildiği gibi fenolik monomerler lignin hidrolizi ile elde edilmiş olup fenolün parçalanmasıyla benzen, dibenzofuran ve PAH (naftalen, fluron, bifenil v.s.) gibi organik bileşenlere de dönüşmüştür. Süperkritik su ortamında benzenin bozunma sonucunda sikloheksan türevi bileşenler elde edilmiştir.

7.4.2.1 Sıcaklığa bağlı kütle denklığı

270 bar, 30 dk ve %30 CaCO₃ varlığında elde edilen gaz, sıvı (DCM ve suda çözünen ürün) ve katı ürün miktarlarındaki değişim sıcaklığın (400 ve 600°C) fonksiyonu olarak Şekil 7.37’de verilmektedir.



Şekil 7.37. 270 bar, 30 dk ve %30 CaCO₃ varlığında sıcaklığın gaz, suda çözünen, DMC’de çözünen ve katı ürün miktarına etkisi

Şekil 7.37’de görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla sıvı ürün (suda ve DCM’de çözünen) miktarının %3,91’den %2,81’e; katının %4,85’den %3,66’ya azaldığı gazın ise %98,06’dan %99,07’ye arttığı tespit edilmiş olup elde edilen veriler literatürle uyumludur (Antal ve ark. 1995; Ding ve ark. 2014a).

7.4.3. Gazlaştırma Karbon Denklığı

Karbon dengesi gaz, sıvı (suda ve DCM’de çözünen ürün) ve katının elementel analiz sonuçlarına bağlı olarak Bölüm 6.2.3.1’de belirtilen yöntemle belirlenmiştir.

Biyokütlenin 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında farklı sıcaklıklarda (400-600°C) gazlaştırılması sonucunda elde edilen gaz, sıvı ve katının karbon içeriği Çizelge 7.14’de verilmektedir.

Çizelge 7.14. 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında farklı sıcaklıklarda (400-600°C) elde edilen gaz, sıvı ve katının karbon içeriği

Sıcaklık °C	Karbon miktarı, %				Toplam %
	Gaz	Suda	DCM	Katı	
400	24,54	7,18	19,86	38,75	90,33
600	79,04	0,09	8,33	4,19	91,65

Çizelge 7.14’de görüldüğü gibi 400 ve 600°C için sırasıyla %9,67 ve %8,35’lik kayıp söz konusu olup bu fark katı ve sıvı ürünün reaktör ve/veya hatlarda kalmasından kaynaklanmıştır.

Biyokütlenin 270 bar, 30 dk, %1,75 biyokütle oranı ve %30 CaCO₃ varlığında farklı sıcaklıklarda (400-600°C) gazlaştırılması sonucunda elde edilen gaz, suda çözünen sıvı, DCM’de çözünen sıvı ve katının karbon içeriği Çizelge 7.15’de verilmektedir.

Çizelge 7.15. 270 bar, 30 dk, %1,75 biyokütle oranı ve %30 CaCO₃ varlığında farklı sıcaklıklarda (400-600°C) elde edilen gaz, sıvı ve katının karbon içeriği

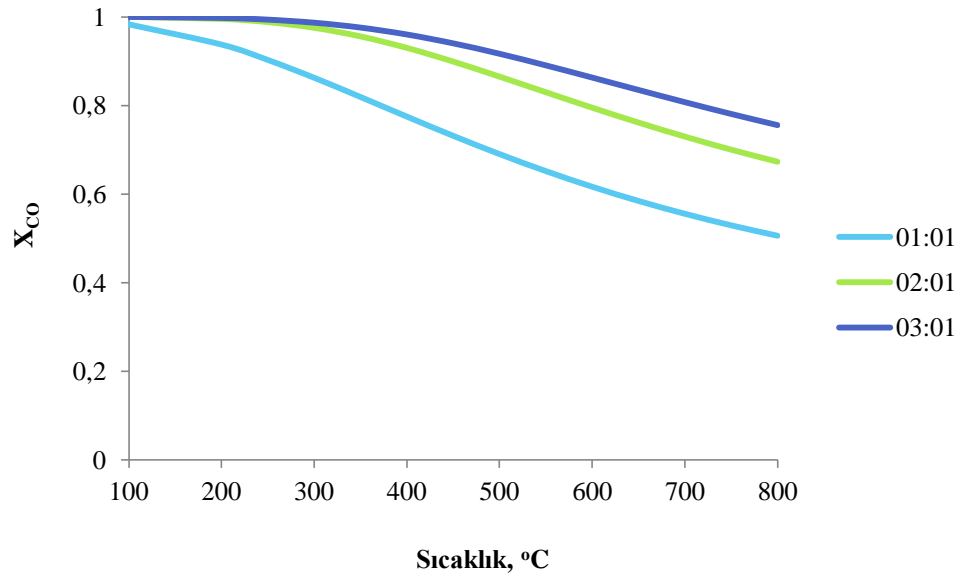
Sıcaklık °C	Karbon miktarı, %				Toplam %
	Gaz	Suda	DCM	Katı	
400	71,44	17,33	1,67	1,58	92,02
600	75,77	16,67	0,49	0,94	93,87

30 dk ve %30 CaCO₃ varlığında 400 ve 600°C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda karbon denkleğinde sırasıyla %7,98 ve 6,13’lük kayıp olduğu tespit edilmiş olup elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

7.5. Su Gaz Yer Değiştirme Reaksiyonu

7.5.1. Denge Simülasyon Sonuçları

Gibbs serbest enerji minimizasyonuna bağlı olarak CO denge dönüşümü farklı sıcaklık (100-800°C) ve H₂O:CO molar oranında (1:1-3:1) belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.38’de verilmektedir.

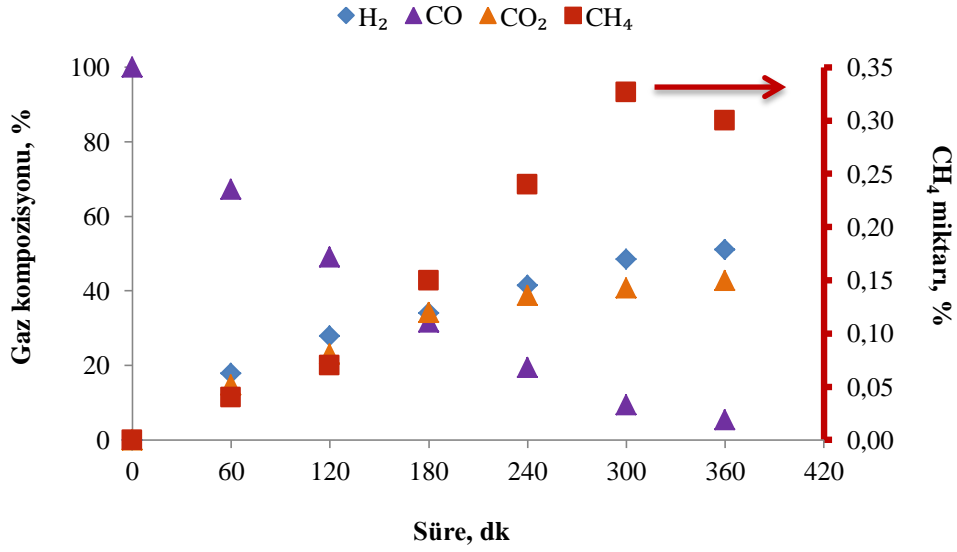


Şekil 7.38. Sıcaklık ve H₂O:CO molar oranının fonksiyonu olarak CO dönüşümü

Termodinamik açıdan yüksek CO dönüşümü (X_{CO}) elde etmek için düşük sıcaklık ve yüksek H₂O:CO molar oranı gerekmektedir (Şekil 7.38) (Choi ve Stenger 2003; Ladebeck Wagner 2003).

7.5.2. Katalizörsüz Su Gaz Yer Değiştirme Reaksiyonu

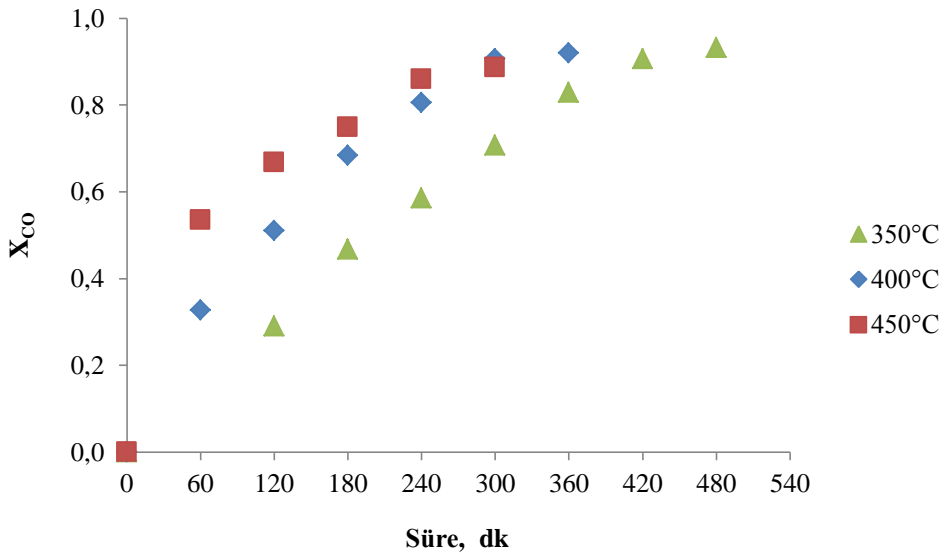
3:1 H₂O:CO molar oranı ve 400°C’de gerçekleştirilen SGYR sonucunda elde edilen gaz karışımının kompozisyonu sürenin fonksiyonu olarak Şekil 7.39’da verilmiştir.



Şekil 7.39. 400°C, 3:1 H₂O:CO molar oranında sürenin gaz ürün bileşimine etkisi

Reaksiyon sonucunda gaz karışımının H₂, CO₂, CO ve CH₄'dan oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 7.39). Fischer Tropsch sentezi sonucunda CH₄ oluşumu gözlenmiştir. Reaksiyon süresinin uzamasıyla CO miktarının azaldığı H₂, CO₂ ve CH₄ miktarlarının ise arttığı tespit edilmiş olup 400°C'de reaksiyonun 360 dk'da dengeye geldiği belirlenmiştir.

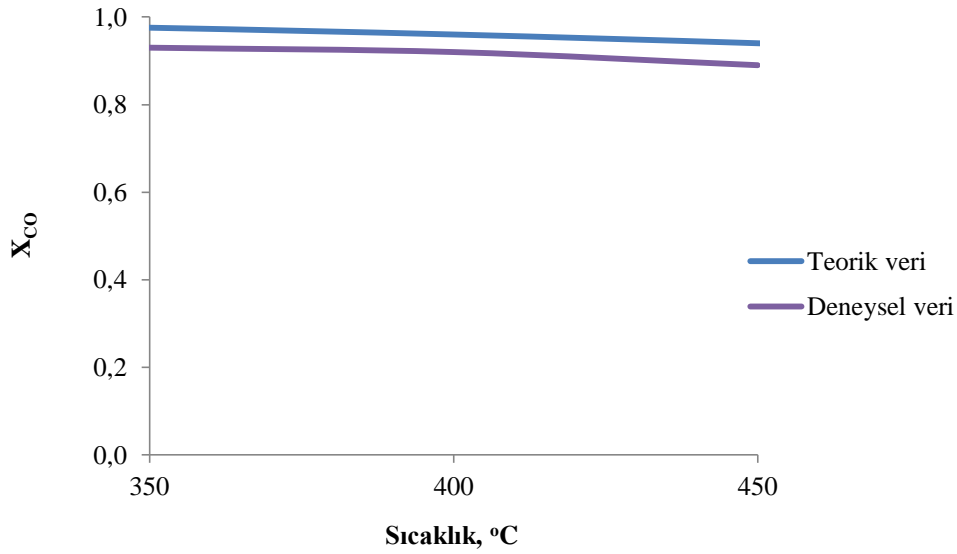
3:1 H₂O:CO molar oranı ve 350-450°C sıcaklık aralığında CO dönüşümünün süreyle (0-480 dk) değişimi Şekil 7.40'da verilmektedir.



Şekil 7.40. CO dönüşümünün süre ve sıcaklıkla değişimi

3:1 H₂O:CO molar oranında gerçekleştirilen reaksiyonun 300, 350 ve 400°C için CO dönüşümü sırasıyla 0,95, 0,92 ve 0,89 olarak tespit edilmiştir. CO dönüşüm davranışı, Le Chatelier prensibine bağlı olarak termodinamik denge ile tutarlı olup düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen SGYR yüksek CO dönüşümü için daha etkilidir. Yaklaşık %70'lik CO dönüşümü için 350, 400 ve 450°C'de reaksiyon süreleri sırasıyla 300, 180 ve 120 dk olup 450°C'de gerçekleştirilen reaksiyonun daha hızlı ilerlediği tespit edilmiştir (Şekil 7.40). CO'ın tüketiminin başlangıçta hızlı olması mekanizmanın birinci derece reaksiyondan daha karmaşık olduğunu işaret etmektedir (Chen ve ark. 2008; Rice ve ark. 1998).

3:1 H₂O:CO molar oranında Chemcad paket programıyla elde edilen teorik veriler ile katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen deneysel sonuçların sıcaklıkla değişimi Şekil 7.41'de verilmektedir.

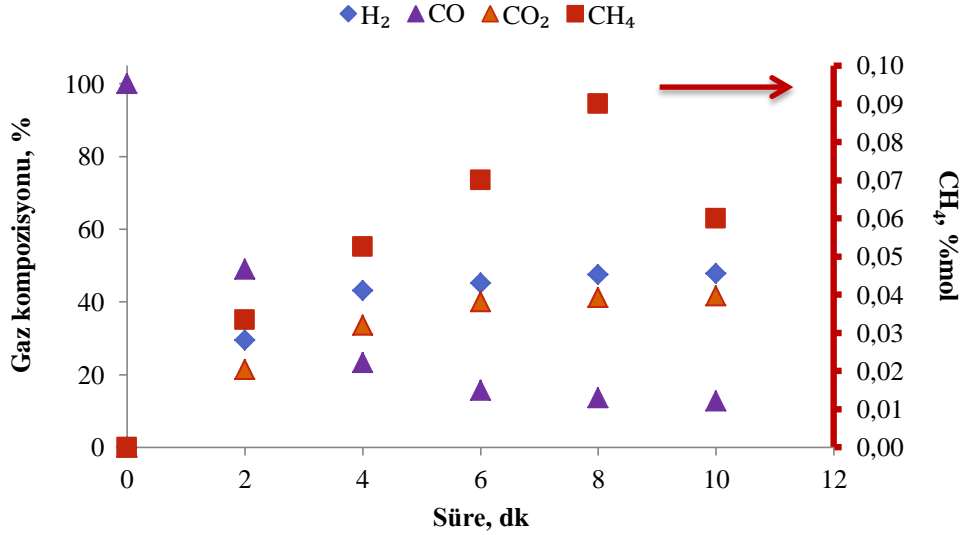


Şekil 7.41. Farklı H₂O:CO molar oranında teorik ve deneysel CO denge dönüşümlerinin kıyaslanması

CO dönüşümü sadece SGYR'ndan değil aynı zamanda yan reaksiyonlardan (CH₄ ve asetik asit oluşumu gibi) kaynaklanmıştır (Utaka ve ark. 2003). Bu nedenle teorik ve deneysel CO dönüşümü arasında farklılıklar söz konusudur (Şekil 7.41).

7.5.3. Katalitik Su Gaz Yer Değişirme Reaksiyonu

%0,4 (%a/a katalizör/su) Ru/C varlığında 3:1 H₂O:CO molar oranı ve 400°C'de gerçekleştirilen SGYR sonucunda elde edilen gaz karışımının kompozisyonu sürenin fonksiyonu olarak Şekil 7.42'de verilmiştir.



Şekil 7.42. %0,4 Ru/C, 400°C, 3:1 H₂O:CO molar oranında sürenin gaz ürün bileşimine etkisi

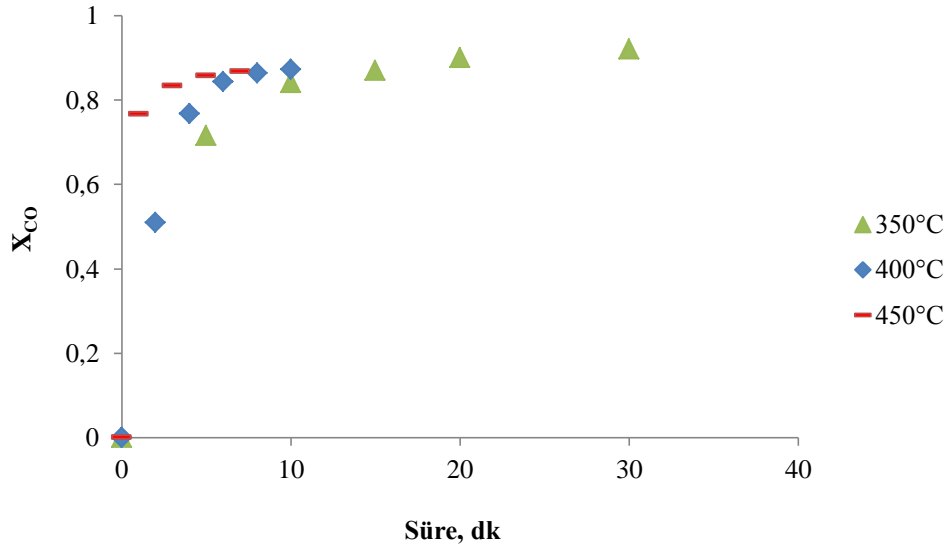
Reaksiyon sonucunda gaz karışımı içerisinde H₂, CO₂, CO ve CH₄ varlığı tespit edilmiştir (Şekil 7.42). Reaksiyon süresinin uzamasıyla CO miktarının azaldığı H₂, CO₂ ve CH₄ miktarlarının ise arttığı tespit edilmiştir. Sistem 8 dk'da dengeye ulaşmış olup H₂ verimi %47,79 olarak belirlenmiştir.

Ru/C varlığında 400°C ve 10 dakikada CH₄ miktarı %0,06 (Şekil 7.42) iken katalitik olmayan SGYR'nda 400°C ve 360 dk'da 0,30 mol'dür (Şekil 7.39). Sonuç olarak, katalizörsüz gerçekleşen reaksiyon ortamında oluşan metan miktarı Ru/C varlığında oluşan metan miktarından 5 kat fazladır.

Literatürde katalitik olmayan ortamda Sato ve ark. (2004) çalışması bulunmaktadır. Bu çalışma kapsamında sürekli akış reaktöründe 0,03:1 CO:H₂O molar oranı kullanıldığında CH₄ oluşumundan söz edilmemiştir. Bunun dışında literatürde detaylı bir çalışma bulunmadığı için Ru/C varlığında SGYR'nda CH₄

oluşumu katalizör ile ilişkilendirilmiştir. Elde edilen verilerin literatüre farklı bir boyut katacağı düşünülmektedir.

%0,4 Ru/C varlığında 3:1 H₂O:CO molar oranı ve 350-450°C sıcaklık aralığında CO dönüşümünün süre ile (0-30 dk) değişimi Şekil 7.43’de verilmektedir.



Şekil 7.43. Ru/C varlığında CO dönüşümünün süre ve sıcaklıkla değişimi

Katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen SGYR (Şekil 7.40) ile Ru/C varlığında gerçekleştirilen SGYR kıyaslandığında katalizörün reaksiyonu hızlandırarak daha kısa sürelerde yüksek CO dönüşümü elde edilmesini sağladığı tespit edilmiştir (Şekil 7.43).

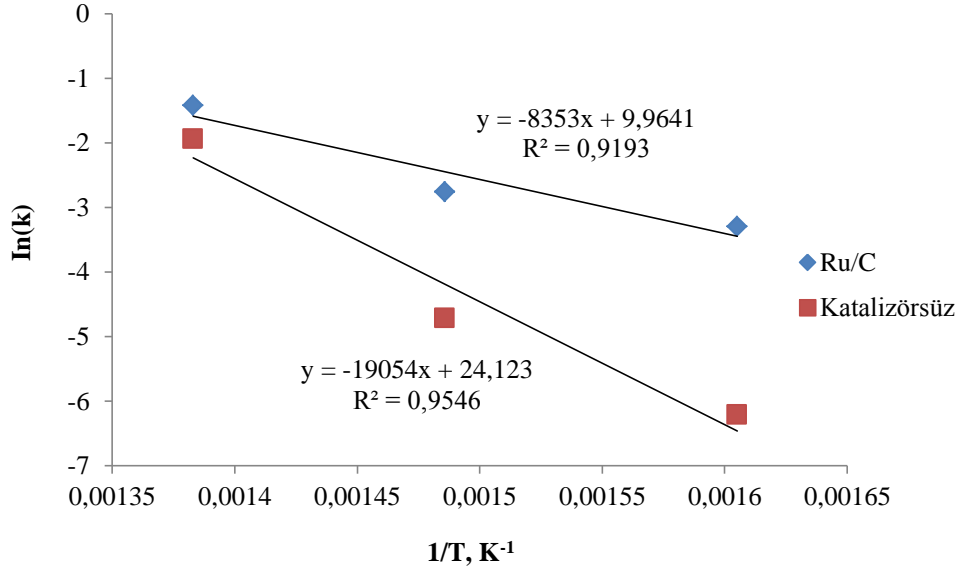
7.5.3.1 Kinetik çalışma ve hız ifadeleri

Kinetik çalışmalarda üstel hız ifadesi sıklıkla kullanılmasına rağmen SGYR’nda H₂O:CO molar oranının fazla olması halinde reaksiyon basit dereceden değildir (Chen ve ark. 2008). Bu nedenle denge terimini içeren üstel hız ifadesi deneysel verilerle örtüşmemiştir. Langmuir Hinshelwood reaksiyonun modellenmesinde seçilerek SGYR için model parametreleri ve istatistikî gösterge olan R² değeri Çizelge 7.16’da verilmektedir.

Çizelge 7.16. Model parametrelerinin tahmini değerleri ve R² değeri

Katalizör	Sıcaklık °C	Model-I			Model-II			
		k ₂ (mol g ⁻¹ dk ⁻¹ atm ⁻¹)	K ₁ atm ⁻¹	R ²	k (mol g ⁻¹ dk ⁻¹ atm ⁻¹)	a atm ⁻¹	b atm ⁻¹	R ²
Ru/C	350	-0,094	101,999	-0,263	0,0380	-0,962	-0,962	0,999
	400	0,031	-1,558	-0,337	0,0630	-0,842	-0,418	0,982
	450	0,022	-2,877	-0,300	0,2420	-0,959	0,643	0,999
-	350	-0,002	101,999	-5,242	0,0020	-0,120	-1,044	0,957
	400	0,003	-1,0105	-0,596	0,0089	0,817	-0,534	0,991
	450	-0,013	101,998	-0,409	0,1430	-0,434	2,438	0,999

Çizelge 7.16’da görüldüğü gibi R^2 ’nin negatif değer alması kısıtlamalar ve Model-I’in elverişli olmamasından kaynaklanmaktadır (Nakagawa ve Schielzeth 2013). Sistemin modellenmesinde Model-II uygun olup Arrhenius grafiği Şekil 7.44’de verilmektedir.

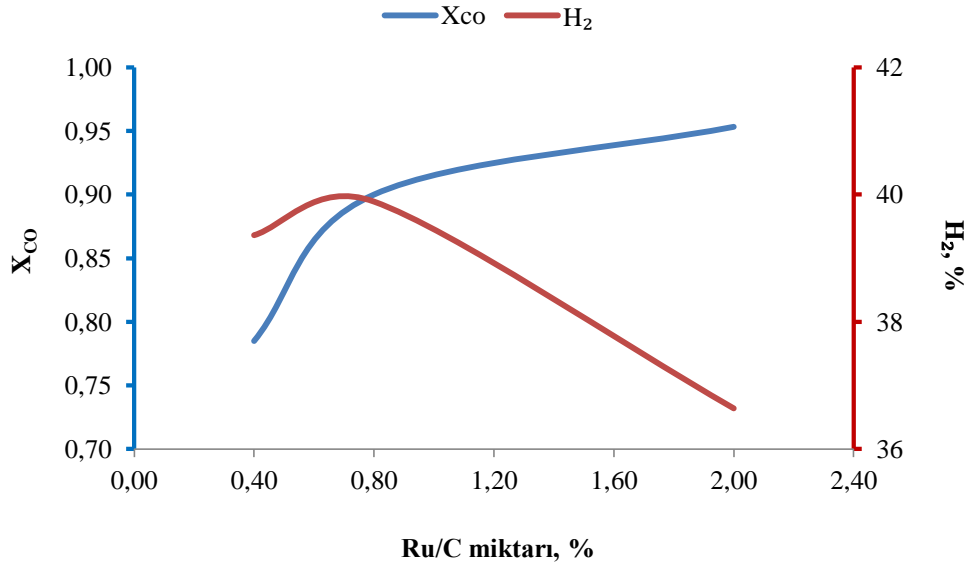


Şekil 7.44. Arrhenius grafiği

Katalizörsüz ve katalitik reaksiyonlar sonrasında elde edilen aktivasyon enerjileri (E_a) sırasıyla 158,42 ve 69,45 kJ/mol olarak belirlenmiştir (Şekil 7.44).

7.5.4. Ru/C Miktarı

İşletme maliyeti göz önüne alındığında düşük sıcaklık ($350^\circ C$) ve kısa sürede (5 dk) katalizör oranının (%0,40-2,00) H_2 miktarı ve CO dönüşümüne etkisi araştırılmıştır (Şekil 7.45).



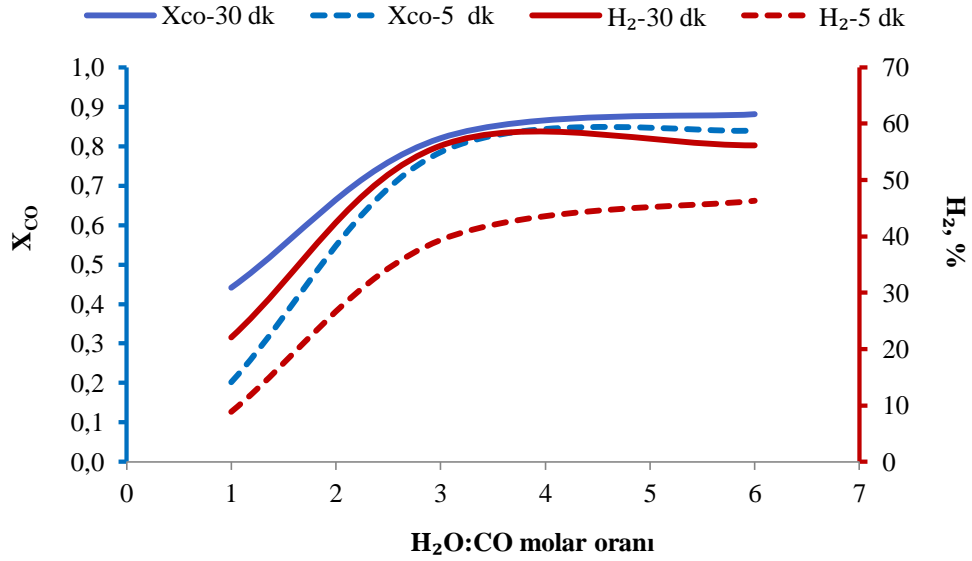
Şekil 7.45. 350°C, 5 dk ve 3:1 H₂O:CO molar oranında gerçekleştirilen SGYR'na katalizör miktarının etkisi

Şekil 7.45'de görüldüğü gibi Ru/C oranının %0,40'den 0,80'e artmasıyla H₂'nin %39,36'dan 39,89'a arttığı, Ru/C'un ise 5 katına çıkmasıyla %36,64'e düştüğü belirlenmiştir. Artan katalizör miktarının CO dönüşümünü azaltması reaksiyon boyunca Ru/C'un kümelenmesi sonucunda aktif bölgelerin bloke olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Bagheri ve ark. 2014).

Ru/C katalizörünün pahalı olması nedeniyle 350°C, 5 dk ve 3:1 H₂O:CO molar oranında uygun katalizör miktarının %0,40 olduğu belirlenmiştir.

7.5.5. H₂O:CO Molar Oranı

350°C reaksiyon sıcaklığı ve %0,40 Ru/C varlığında farklı süre (5-30 dk) ve H₂O:CO molar oranının (1:1-6:1) H₂ miktarı ve CO dönüşümüne etkisi Şekil 7.46'da verilmektedir.



Şekil 7.46. 350°C, 5 dk ve %0,4 Ru/C varlığında H₂O:CO molar oranı ve sürenin SGYR'na etkisi

Şekil 7.46'da görüldüğü gibi H₂O:CO molar oranının 1:1'den 1:6'ya artmasıyla H₂ miktarı ve CO dönüşümü her iki süre için de artmıştır. 5 dk reaksiyon süresi için molar oranın 1:1'den 6:1'ye arttırılmasıyla H₂ miktarının %8,88'den %46,33'e, CO dönüşümünün ise 0,20'den 0,84'e arttığı belirlenmiştir.

Le Chatelier ilkesine göre tersinir reaksiyonlarda reaktant veya ürün derişiminin artması sistemin bu etkiyi azaltacak yöne kendiliğinden kaymasına neden olduğundan SGYR'nda da su miktarının artması dengeyi sağa kaydırarak H₂ miktarının artmasını sağlamıştır. 30 dk ila 5 dk arasındaki H₂ miktarındaki sapma reaksiyonun kısa sürede dengeye gelememesinden kaynaklanmaktadır.

350°C, 5 dk ve %0,4 Ru/C varlığında H₂ miktarını arttırmak için uygun H₂O:CO molar oranının 6:1 olduğu belirlenmiştir.

7.5.6. Ca(OH)₂ İlavesi

350°C, 5 dk, 6:1 H₂O:CO molar oran ve %0,4 Ru/C varlığında Ca(OH)₂ ilavesinin (1:1-1:5) H₂, CO₂, CH₄ miktarı ve CO dönüşümüne etkisi Çizelge 7.17'de verilmektedir.

Çizelge 7.17. %0,4 Ru/C varlığında Ca(OH)₂ ilavesinin H₂ miktarı ve CO dönüşümüne etkisi

Ru/C:Ca(OH) ₂ a:a	H ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	X _{CO}
1:0	46,33	0,70	37,38	0,84
1:1	49,44	0,37	31,13	0,81
1:3	51,90	0,36	22,11	0,74
1:5	52,32	0,36	19,98	0,72

%0,4 Ru/C varlığında reaksiyon ortamına Ru/C'a göre farklı oranlarda Ca(OH)₂ ilave edildiğinde CO dönüşümü azalırken H₂'nin arttığı belirlenmiştir (Çizelge 7.17). Ru/C varlığında CH₄ miktarı %0,70 iken 1:1 Ru/C:Ca(OH)₂'de 0,37 ve 1:5 Ru/C:Ca(OH)₂'de ise 0,36 olarak tespit edilmiştir.

Ru/C eşliğinde gerçekleşen reaksiyon ortamına eklenen Ca(OH)₂ CO₂ ile reaksiyona girer (7.8). CO₂ miktarının azalması sistemin bu etkiyi azaltacak yöne kaymasına neden olarak H₂ miktarını artırır. (7.3) ve (7.13) eşitliklerine göre CH₄ oluşmaktadır. CO₂, CO ve CH₄ miktarı azalıp H₂ miktarı artsa da ordamdaki su miktarının fazla olmasından (7.3) ve (7.13) eşitliklerinin ürünler yönüne kaydığı düşünülmektedir.



350°C, 5 dk ve 6:1 H₂O:CO molar oranında Ca(OH)₂ miktarının SGYR'na etkisi Çizelge 7.18'de verilmektedir.

Çizelge 7.18. 350°C, 5 dk ve 6:1 H₂O:CO molar oranında Ca(OH)₂ miktarının SGYR'na etkisi

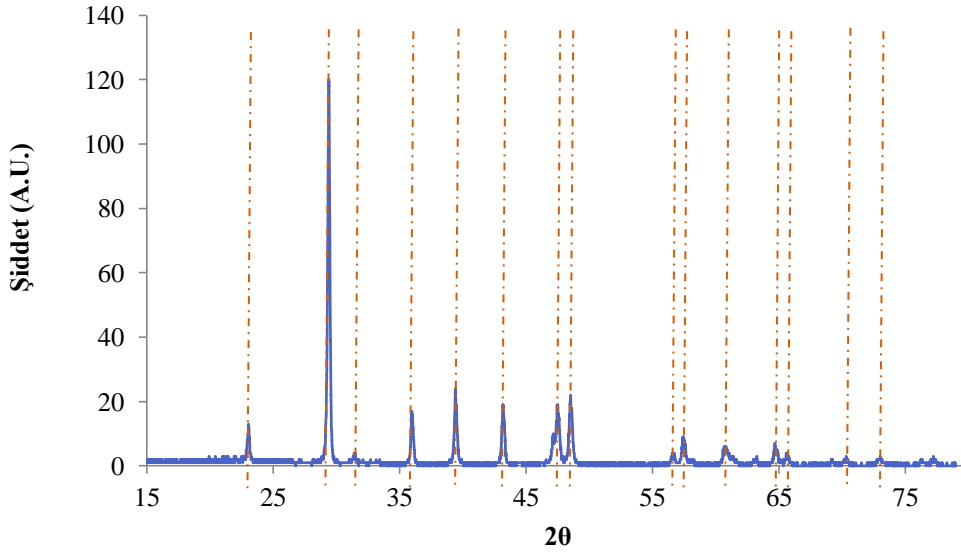
Ca(OH) ₂ %	H ₂ %	CH ₄ %	CO ₂ %	X _{CO}
0,40	42,72	1,10	31,20	0,75
0,80	32,06	0,05	22,15	0,54

Ca(OH)₂ miktarının artmasıyla H₂, CH₄ ve CO₂ miktarının azaldığı CO miktarının ise arttığı belirlenmiştir (Çizelge 7.18).

Su ve CO reaksiyona girerek CO₂ ve H₂'ni oluşturur. Reaksiyon ortamına eklenen Ca(OH)₂ CO₂ miktarını azaltırken H₂ miktarının artmasına neden olmuştur (7.8). (7.3) eşitliğine bağlı olarak CH₄ oluşurken (7.13) eşitliğine bağlı olarak harcanmaktadır. (7.15) eşitliğine göre CO miktarı artarken (7.14)'e bağlı olarak H₂ miktarı azalmaktadır.



SGYR sonrasında reaktörden alınana katının XRD analizi Şekil 7.47'de verilmektedir.



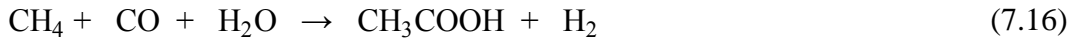
Şekil 7.47. Katının XRD analiz sonucu; CaCO_3

CO₂'in Ca(OH)₂ ile reaksiyonu sonucunda Ca(OH)₂'in CaCO₃'a dönüştüğü XRD analizi (Şekil 7.47) ile desteklenmiştir.

7.5.7. Sıvı Ürünün GC-MS Analizi

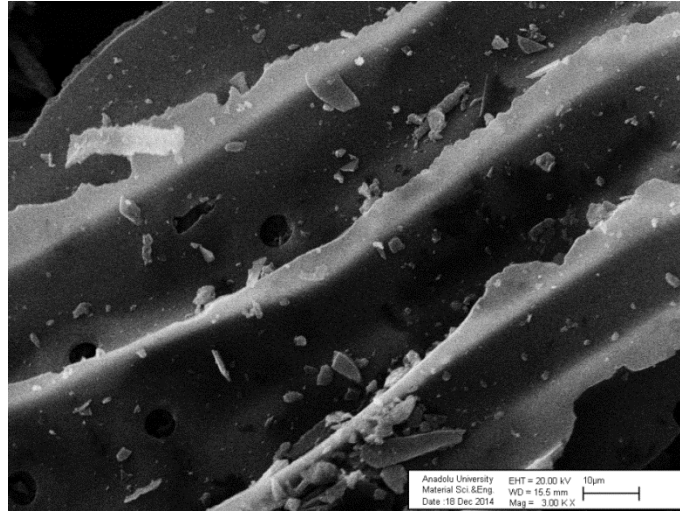
Katalitik ve katalitik olmayan SGYR sonucunda elde edilen sulu faz içerisinde asetik asit varlığı tespit edilmiştir.

Karbonilasyon (7.16) ve karboksilasyon (7.17) reaksiyonları sonucunda asetik asidin oluştuğu düşünülmektedir (Olçay ve ark. 2014).



7.5.8. Katı Ürünün SEM Analizi

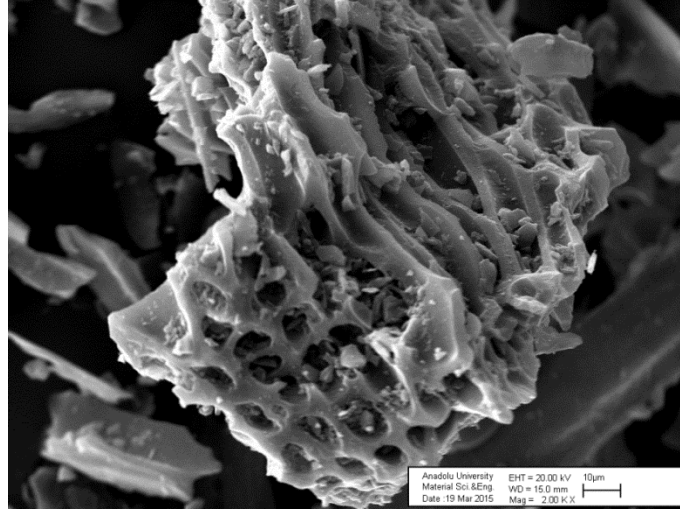
Ru/C katalizörünün reaksiyon öncesindeki SEM görüntüsü Şekil 7.48’de verilmektedir.



Şekil 7.48. Reaksiyon öncesi Ru/C'un SEM görüntüsü

Şekil 7.48’de Ru nano taneciklerinin karbon desteği üzerine/içine homojen şekilde yerleştiği (depozit) görülmektedir (Steinberg ve ark. 2015).

350°C, 5 dk ve 6:1 H₂O:CO molar oranında gerçekleştirilen SGYR sonucunda reaktörden alınan Ru/C'un SEM görüntüsü Şekil 7.49'da verilmektedir.



Şekil 7.49. Reaksiyon sonrasında Ru/C'un SEM görüntüsü

SEM analizleri sonucunda elde edilen görüntülerde yüksek sıcaklık ve basınçta Ru/C yapısında önemli değişiklikler olmuştur (Şekil 7.49). Kanallar (filigran yapı) şeklinde karbon destek malzemesinin kırıldığı tespit edilmiştir.

350°C, 5 dk, 6:1 H₂O:CO molar oranında Ru/C'un (%0,4) yeniden kullanılabilirliği denenmiş olup sonuçlar Çizelge 7.19'da verilmektedir.

Çizelge 7.19. 350°C, 5 dk, 6:1 H₂O:CO molar oranında Ru/C'un yeniden kullanılabilirliği

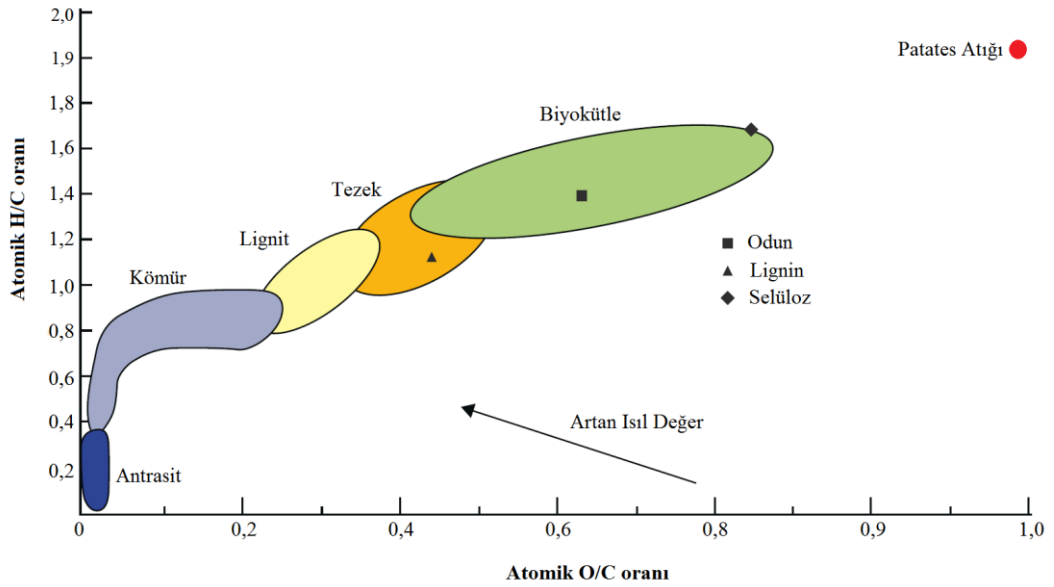
Kullanım sayısı	X _{CO}	H ₂ %
1	0,84	46,33
2	0,82	46,09
3	0,76	43,68

Çizelge 7.19'da görüldüğü gibi Ru/C'un ikinci kez kullanımında CO'in dönüşümü ve hidrojen miktarında sırasıyla %2,38 ve %0,52'lik üçüncü kullanımda ise %9,5 ve 5,72'lik düşüş gözlenmiştir.

8. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Türkiye, yenilenemeyen enerji kaynakları açısından dışa bağımlı ülkeler arasında yer alırken yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biyokütlenin kullanımı ile enerji ihtiyacının bir kısmını karşılayabilme potansiyeline sahiptir.

Van Krevelen diyagramı H/C ve O/C oranlarına bağlı olarak katı yakıtların sınıflandırılmasını içermektedir (Basu 2013). H/C ve O/C oranlarına bağlı olarak patates atığının diğer yakıtlarla karşılaştırılması Şekil 8.1 verilmektedir.



Şekil 8.1. Patates atığının H/C ve O/C oranlarına bağlı olarak diğer yakıtlara kıyaslanması

Şekil 8.1’de görüldüğü gibi patates atığının; fosil yakıtlara kıyasla H/C (1,91) ve O/C (0,99) oranları oldukça yüksektir. Bu durum ısı değeri oldukça düşük olduğu anlamına gelmektedir. Dolayısıyla doğrudan yakılmasıyla gerekli enerjinin elde edilmesi mümkün değildir. Bu kapsamda biyokütle atığının değerlendirilmesiyle enerji talebini karşılayabilecek H₂’i elde etmek bu çalışmanın temel amacını oluşturmaktadır. Bu kapsamda yapılan çalışmalar; süperkritik su ortamında patates atığının gazlaştırılması ve gazlaştırma sırasında gerçekleşen önemli reaksiyonlardan su gaz yer değiştirme reaksiyonunun mekanizması ve kinetiğinin belirlenmesidir.

8.1. Patates Atığının Gazlaştırılma Sonuçları

Patates atığının gazlaştırılmasına etki eden parametrelerin (sıcaklık, basınç, süre, hızlandırıcı/katalizör tipi ve oranı) hidrojen verimine etkisi araştırılmıştır. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak elde edilen gaz karışımı içerisinde H_2 , CH_4 , CO_2 , CO 'in yanı sıra eser miktarda C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 varlığı belirlenmiştir. Reaksiyona etki eden parametrelerin sonuçları tartışılacak olursa;

Sıcaklık; 270 bar, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 $Ca(OH)_2$ varlığında 400-600°C sıcaklık aralığında biyokütlenin gazlaştırılması sonucunda oluşan toplam gaz miktarı 9,61-49,02 mol/kg biyokütle aralığında değişmektedir. 400 ve 600°C'de elde edilen H_2 miktarı sırasıyla 2,13 ve 26,13 mol/kg biyokütle olarak belirlenmiştir. Maksimum gaz miktarı ve hidrojen verimine 600°C sıcaklıkta ulaşılmıştır. H_2 miktarının sıcaklığa bağlı olarak artmasının nedenleri aşağıda belirtilmektedir;

- ⊕ Sıcaklığa bağlı olarak serbest radikal reaksiyon mekanizması baskın hale gelmiştir (Qinming ve ark. 2007).
- ⊕ Aktivasyon enerjisi ve suyun fiziksel özellikleri değiştiğinden reaksiyon iz yolu da değişmekte olup ürün dağılımı farklılaşmıştır (Kruse ve Dinjus 2007b).
- ⊕ C-O (360 kJ/mol), O-H (464 kJ/mol), C-C (347 kJ/mol) ve C-H (414 kJ/mol) bağ kırılmaları kolaylaşarak hidrojen zengin gaz ürün elde edilmiştir.
- ⊕ Dehidrasyon, dekarboksilasyon ve deaminasyon reaksiyonları sonucunda monomer oluşumu hızlanmıştır.

Basınç; 600°C, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 $Ca(OH)_2$ varlığında 220-290 bar basınç aralığında biyokütlenin gazlaştırılması sonucunda oluşan toplam gaz miktarı 27,5-51,46 mol/kg biyokütle, H_2 miktarı 13,68-27,70 mol/kg biyokütle aralığında değişmiştir. Kritik altı bölgeden süperkritik bölgeye geçildiğinde suyun fiziksel özelliklerindeki (viskozite,

yoğunluk v.s.) değişime bağlı olarak ara faz kütle transfer kısıtlamaları ortadan kalkarak biyokütle başına elde edilen toplam gaz miktarı iki katına çıkmıştır. Süperkritik bölgede ise basıncın değiştirilmesiyle H₂ miktarında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Uygun gazlaştırma basıncı 270 bar olarak belirlenmiştir.

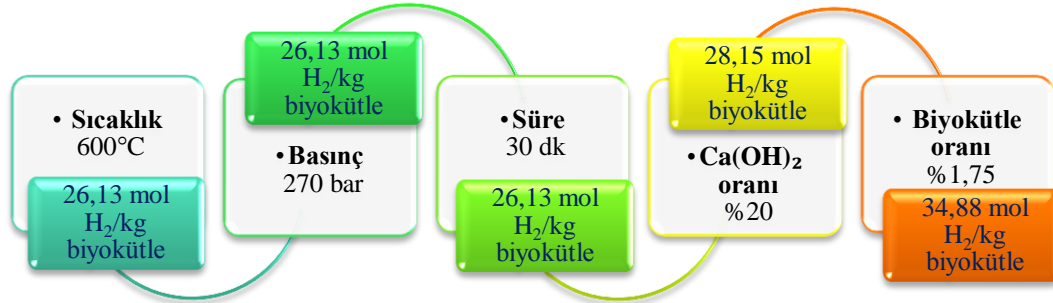
Süre; 270 bar, 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında reaksiyon süresinin (20, 30, 60 dk) gazlaştırmaya etkisi araştırılmıştır. Sürenin 20'den 30 dk'ya çıkartılmasıyla H₂ miktarı 14,12'den 26,13 mol/kg biyokütleye artarken süresinin 60 dk'ya uzatılmasıyla H₂'nin 27,06 mol/kg biyokütleye artarak miktarında önemli bir değişim olmadığı belirlenmiştir. Buna bağlı olarak harcanan enerjinin maliyeti göz önüne alındığında 30 dk'nın uygun olduğu belirlenmiştir.

DeneySEL çalışmalar sonucunda sıcaklığın süreye göre daha etkili olduğu görülmüş olup elde edilen verilerin literatürle uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Kıpçak ve Akgün 2013).

Hızlandırıcı Oranı; 270 bar, 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında hızlandırıcı oranının etkisi araştırılmıştır. Reaksiyon ortamına %10 Ca(OH)₂ eklendiğinde CH₄ miktarının yaklaşık 3 kat arttığı belirlenmiştir (Şekil 7.25). Bu artışın nedeni metanasyon reaksiyonundan kaynaklanmıştır (Ramsurn 2013; Jin ve ark. 2014). Alkali hızlandırıcı C-C bağlarının kırılmasını sağlayarak H₂ oluşumunu arttırmıştır (He ve ark. 2014). Ayrıca Ca(OH)₂ reaksiyon sırasında oluşan CO₂'i adsorplayarak karbonat formuna dönüşmüş olup CO₂ miktarının azalmasına neden olmuştur (Jin ve ark. 2014; Pei ve ark. 2009). Le Chatelier ilkesine göre denge ürünler yönüne kayarak H₂ miktarı artmıştır. %20 Ca(OH)₂ varlığında oluşan gaz miktarının maksimum (51,10 mol/kg biyokütle) olduğu tespit edilmiştir. Hızlandırıcı oranına bağlı olarak gaz ürün verimi artarken sıvı ve katı oranları azalmıştır.

Biyokütle oranı; 270 bar, 600°C, 30 dk ve %20 Ca(OH)₂ varlığında biyokütle oranının %5,00'den %1,75'e azaltılmasıyla gaz miktarı 35,93'den 61,50 mol/kg biyokütleye artmıştır. Biyokütle oranının %1,00'e düşürülmesiyle gaz miktarının 53,58 mol/kg biyokütle'ye düştüğü belirlenmiştir. Biyokütle oranının %1,75'den %1,00'e düşürülmesiyle H₂ miktarı 34,88'den 35,97 mol/kg biyokütleye artarken alt ısıl değer 135,17'den 100,79 MJ/Nm³'e düşmesi nedeniyle uygun biyokütle oranı %1,75 olarak tespit edilmiştir.

Ca(OH)₂ ile gerçekleştirilen parametrik çalışma ve bulgular özetlenecek olursa (Şekil 8.2);



Şekil 8.2. Ca(OH)₂ varlığında gerçekleştirilen gazlaştırmada uygun reaksiyon parametreleri

Basınç (270 bar), reaksiyon süresi (30 dk), hızlandırıcı oranı (%30 Ca(OH)₂) ve biyokütle oranı (%2,5) sabit tutularak uygun reaksiyon sıcaklığının 600°C olduğu belirlenmiş olup ikinci basamakta basıncın etkisi incelenmiştir. Süperkritik bölgede basıncın H₂ verimi üzerine önemli bir etkisi olmadığı için 270 bar'da çalışmalara devam edilmiştir. Ardından reaksiyon süresinin etkisi incelenmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonucunda uygun süresinin 30 dk olduğu tespit edilmiştir. Dördüncü basamakta değişen hızlandırıcı oranının H₂ verimine etkisi incelenmiş olup biyokütle oranına geçilmiştir. 600°C, 270 bar, 30 dk ve %20 Ca(OH)₂ varlığında %1,75 biyokütle oranında patates atığının süperkritik su ortamında gazlaştırma reaksiyonu sonucunda 34,88 mol H₂/kg biyokütle verimi elde edilmiştir (Şekil 8.2).

Ca(OH)₂ varlığında gerçekleştirilen parametrik çalışma sonucunda elde edilen uygun koşulda (270 bar, 600°C, 30 dk ve %20 hızlandırıcı oranı) Ru/C katalizörünün aktivitesi denenmiş olup 41,77 mol H₂/kg biyokütle verimi tespit edilmiştir. %20 Ru/C katalizörünün yanı sıra ortama 5 katı oranında Ca(OH)₂ eklenmesiyle maksimum verime (44,02 mol H₂/kg biyokütle) ulaşılmıştır.

1 kg patates atığının gazlaştırılması sonucunda maksimum 66,05 mol (Ek-4) H₂ elde edilebilmekte olup Ca(OH)₂, Ru/C ve Ru/C:Ca(OH)₂ (1:5) varlığında sırasıyla yaklaşık %53, 63 ve 67 oranında bu değere yaklaşılmıştır.

Karbonat türevi olan ikinci hızlandırıcı (CaCO_3) için Plackett-Burman deney tasarım yöntemi kullanılarak Ca(OH)_2 ile kıyaslaması yapılmıştır. 270 bar ve %1,75 biyokütle oranında sıcaklık ($400\text{-}600^\circ\text{C}$), süre (10-30 dk) ve CaCO_3 oranının (%10-30) H_2 verimine etkisi araştırılmış olup deney tasarımına göre 14 adet deney gerçekleştirilmiştir. Minitab paket programı kullanılarak maksimum H_2 verimini (29,79 mol/kg biyokütle) elde etmek için gazlaştırma koşulu 600°C , %30 CaCO_3 oranı ve 30 dk olarak belirlenmiştir. Deneysel olarak bu koşullarda 32,16 mol/kg biyokütle H_2 verimi elde edilmiştir. Teorik ve deneysel sonuçlar birbirine yakın olup modelin uygun olduğu belirlenmiştir.

Deney tasarımı sonucunda H_2 verimini maksimum yapan reaksiyon koşulunda Ca(OH)_2 ile ek deney yapılarak verim 31,39 mol H_2/kg biyokütle olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak; Ca(OH)_2 ve CaCO_3 ile birbirine yakın veriler elde edilmiştir. CaCO_3 varlığında gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında elde edilen sıvı ürün içeriklerinin Ca(OH)_2 ile edilen ürün içerikleri ile benzer olduğu belirlenmiştir.

1 kg patates atığının gazlaştırılması sonucunda maksimum 66,05 mol H_2 elde edilebilmekte olup 600°C , 270 bar, %30 hızlandırıcı oranı, %1,75 biyokütle oranı ve 30 dk için CaCO_3 ve Ca(OH)_2 için ise sırasıyla %48,69 ve 47,52 oranında başarı elde edilmiştir.

30 dk, %2,50 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)_2 varlığında 400 ve 600°C 'de gerçekleştirilen gazlaştırma sonuçları kullanılarak gerçekleştirilen karbon dengesi neticesinde sırasıyla %9,67 ve 8,35'lik kayıp olduğu belirlenmiştir. 30 dk, %1,75 biyokütle oranı ve %30 CaCO_3 varlığında 400 ve 600°C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda ise %7,99 ve 6,13'lük kayıp mevcuttur. Her iki hızlandırıcı türü (Ca(OH)_2 , CaCO_3) için elde edilen veriler birbiri ile uyumlu olup kayıplar sistemde kalan katı ve sıvı ürünlerden kaynaklanmaktadır (Susanti ve ark. 2012).

Reaksiyon parametrelerine bağlı olarak elde edilen H_2 miktarının literatürle karşılaştırılması Çizelge 8.1'de verilmektedir.

Çizelge 8.1. Reaksiyon parametrelerine bağlı olarak elde edilen H₂ miktarının literatürle karşılaştırılması

Hızlandırıcı/ Katalizör	Hızlandırıcı/ Katalizör oranı	Sıcaklık °C	Biyokütle	Biyokütle oranı %	Süre dk	H ₂ mol/kg biyokütle	Kaynak
-	-	650	Patates atığı	-	-	0,33	Antal ve ark. 2000
NaOH	100	450	Patates	6,70	-	20,60	Onwudili ve Williams 2009
K ₂ CO ₃	10	600	Glikoz	7,40	60	21,48	Madenoğlu ve ark. 2013
-	-	520	Şekerkamışı	2,25	20	5,53	Rashidi ve Tavasoli 2014
Ca(OH)₂	160	500	Glikoz	9,09	20	8,27	Guan ve ark. 2008
	100	400	Fıstık kabuğu	9,09	20	6,66	Jin ve ark. 2014
	16	500	Glikoz	9,10	20	9,00	Guo ve ark. 2007
	10	500	Siyah likör	7,80	10	~16,00	Guo ve ark. 2014
	30	400	Patates atığı	2,50	30	10,46	Mevcut çalışma
	20	600	Patates atığı	1,75	30	34,88	Mevcut çalışma
Ru/C	-	500	Selüloz	-	20	16,68	Hao ve ark. 2005
	-	500	Talaş	-	20	12,65	Hao ve ark. 2005
	150	400	Şekerkamışı küspesi	-	15	1,92	Osade ve ark. 2012
	100	450	Alg	4,70	40	16,30	Guan ve ark. 2013
	20	600	Patates atığı	1,75	30	41,77	Mevcut çalışma
Ru/C:Ca(OH)₂	20-(1:5)	600	Patates atığı	1,75	30	44,02	Mevcut çalışma
CaCO₃	30	600	Patates atığı	1,75	30	33,05	Mevcut çalışma

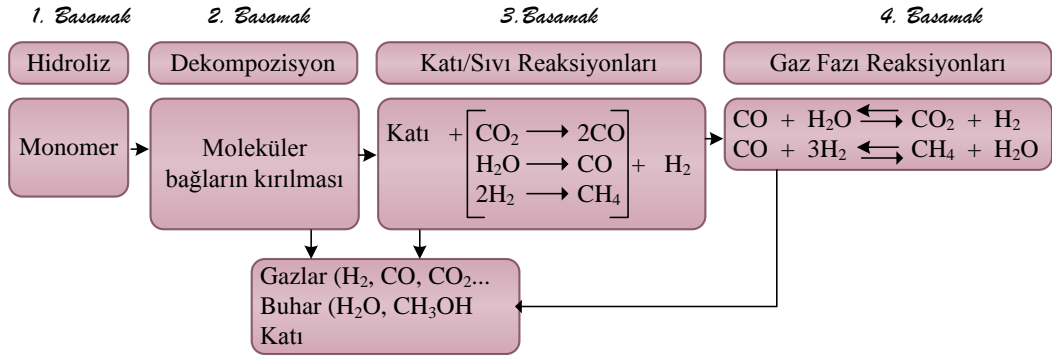
Patates veya patates atığının gazlaştırılması ile ilgili sınırlı çalışma olmasından dolayı mevcut çalışma sonuçları diğer biyoküteller ve model bileşenlerle karşılaştırılarak patates atığının hidrojen içeriği ve uygulanan yöntem değerlendirilerek yenilenebilir enerji kaynağı olarak patates atığının önemi belirlenmiştir.

Çizelge 8.1'de görüldüğü gibi literatürde farklı sıcaklık, hızlandırıcı/katalizör tipi ve oranı, kullanılan biyokütle ve oranına bağlı olarak H₂ verimleri (1,92-21,48 mol/kg biyokütle) farklılık göstermektedir. Mevcut çalışmada elde edilen en yüksek H₂ verimi 44,02 mol/kg biyokütle'dir. Onwudili ve Williams (2009) patatesin gazlaştırılmasında 450°C ve %100 NaOH varlığında 20,60 mol H₂/kg biyokütle verimi bulmasına rağmen mevcut çalışmada Ca(OH)₂ ile 600°C'de 34,88 mol H₂/kg biyokütle verim elde edilmiştir. Jin ve ark. (2014) 400°C'de fıstık kabuğunun gazlaştırılmasında Ca(OH)₂ kullanarak H₂ miktarını 6,60 mol/kg biyokütle olarak ifade ederken bu çalışmada 400°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında 10,46 mol H₂/kg biyokütle verimine ulaşılmıştır. Madenoğlu ve ark. (2013) 600°C, 60 dk, %7,40 biyokütle oranı ve %10 K₂CO₃ varlığında glikozun gazlaştırılması ile 21,48 mol H₂/kg biyokütle verimi tespit etmiştir. Bu çalışmada düşük sürelerde 1,6 kat verim elde edilmiştir. Rashidi ve Tavasoli (2014) ise şeker kamışı küspesinin 520°C, 20 dk ve %2,25 biyokütle oranında gazlaştırılması ile 5,53 mol/kg biyokütle H₂ verimine ulaşmıştır. Tez kapsamında 500°C, 30 dk ve %2,50 biyokütle oranı ve %30 Ca(OH)₂ varlığında patates atığı gazlaştırılması sonucunda 12,81 mol/kg biyokütle H₂ verimi edilerek literatür değerlerinin üzerinde sonuçlar elde edilmiştir.

8.2. Su Gaz Yer Değiştirme Reaksiyon Sonuçları

Gazlaştırma reaksiyonu, $Biyokütle + O_2 \rightarrow CO + H_2 + CO_2$, sonucunda oluşan CO'nin sonradan H₂'ye dönüşümü için su-gaz yer değiştirme reaksiyonuna ihtiyaç vardır. Bu nedenle biyokütlenin süperkritik su gazlaştırılması esnasında H₂ miktarını arttıran önemli gaz fazı reaksiyonlardan biri SGYR'dur (Şekil 8.3). Bunun yanında endüstride büyük bir öneme sahip olup

başlıca uygulama alanlarını hidrojen eldesi, amonyak sentezi ve Fisher-Tropsch prosesi oluşturmaktadır.



Şekil 8.3. Reaksiyon basamakları

Tepkime hızı ve kinetik parametreler reaktör tasarımı ve oluşacak ürünün tahmini için gerekli olduğundan SGYR'nun kinetiği araştırılmıştır.

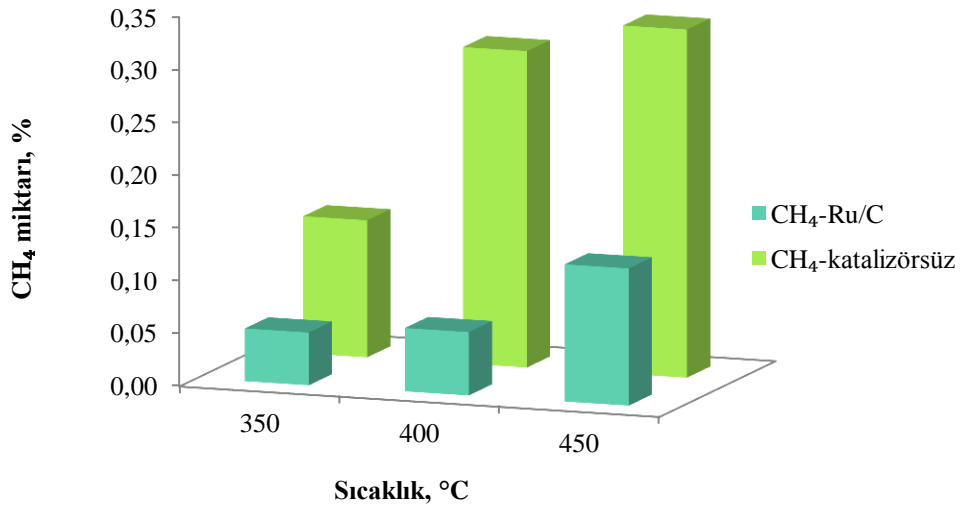
SGYR'nun kesikli reaktörde heterojen katalizör (Ru/C) varlığında davranışı incelenmiştir. Sıcaklık (350 - 450°C), süre (0 - 480 dk), Ru/C miktarı (0 - 2%), $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$ molar oranı ($1:1$ - $1:6$) ve reaksiyon ortamına hızlandırıcı eklemenin ($0,4$ - $2,0$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$) CO dönüşümü ve H_2 verimine etkisi araştırılmıştır. Aynı zamanda Ru/C varlığında reaksiyon mekanizması belirlenerek katalizörün reaksiyonun aktivasyon enerjisi üzerine etkisi incelenmiştir.

$3:1$ $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$ molar oranında katalizörsüz gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda 350 , 400 ve 450°C için denge süreleri sırasıyla 480 , 360 ve 300 dk olarak belirlenmiştir. Elde edilen CO dönüşümü ise sırasıyla $0,95$, $0,92$ ve $0,89$; H_2 verimi ise $49,05$, $48,50$ ve $47,74$ olarak tespit edilmiştir. Le Chatelier prensibine bağlı olarak düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen SGYR sonucunda yüksek CO dönüşümü elde edilmiştir.

$3:1$ $\text{H}_2\text{O}:\text{CO}$ molar oranında $0,40$ (%a/a katalizör/su) Ru/C varlığında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda 350 , 400 ve 450°C için denge süreleri sırasıyla 20 , 8 ve 5 dk olarak belirlenmiştir. Elde edilen CO dönüşümü sırasıyla $0,92$, $0,87$ ve $0,86$; H_2 verimi ise $49,78$, $47,79$ ve $48,61$ olarak tespit edilmiştir.

Katalitik olmayan ortamda gerçekleştirilen SGYR ile Ru/C varlığında gerçekleştirilen SGYR kıyaslandığında daha kısa sürelerde yüksek CO dönüşümü elde edilmiş olup Ru/C katalizörü SGYR'nda iyi aktive göstermiştir.

Hem katalizörsüz hem de Ru/C varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlar sonrasında elde edilen gaz karışımı içerisinde H₂, CO₂ ve CO'in yanı sıra CH₄ varlığı tespit edilmiştir (Şekil 8.4).



Şekil 8.4. Katalizörsüz ve katalizörlü yürüyen SGYR'nunda CH₄'ın davranışı

Katalitik olmayan ortamda gerçekleşen reaksiyon sonucunda oluşan metan miktarı Ru/C varlığında oluşan metan miktarından 2,5-5,0 kat fazladır (Şekil 8.4). Literatürde katalitik olmayan ortamda Sato ve ark. (2004) çalışması bulunmaktadır. Çalışma kapsamında sürekli akış reaktöründe 0,03:1 CO:H₂O molar oranı kullanılmış olup CH₄ oluşumundan söz edilmemiştir. Literatürde bunun dışında detaylı bir çalışma olmadığı için Ru/C varlığında SGYR'nda CH₄ oluşumu katalizöre bağlanmıştır. Elde edilen verilerin literatüre farklı bir boyut katacağı düşünülmektedir.

İşletme maliyeti göz önüne alındığında düşük sıcaklık (350°C) ve kısa sürede (5 dk) katalizör miktarının (%0,40-2,00) H₂ miktarı ve CO dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Ru/C miktarı 2 katına çıkartıldığında H₂ miktarını önemli ölçüde değiştirmeyip katalizör miktarının daha da arttırılması CO'in dönüşümünü

azaltmıştır. Reaksiyon boyunca Ru/C'un kümelenmesi sonucunda aktif bölgelerin bloke olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

H₂O:CO molar oranının (1:1-1:6) H₂ miktarı ve CO dönüşümüne etkisi araştırılmış olup 350°C, %0,4 Ru/C varlığında 5 dk reaksiyon süresi için molar oranın 1:1'den 6:1'ye arttırılmasıyla H₂ miktarının %8,88'den %46,33'e; CO dönüşümünün ise 0,20'den 0,84'e arttığı belirlenmiştir.

350°C, 5 dk ve %0,4 Ru/C varlığında H₂ miktarını arttırmak için uygun 6:1 H₂O:CO molar oranının olduğu belirlenmiştir. H₂ miktarını arttırmak için ortama farklı oranlarda Ca(OH)₂ eklendiğinde 1:5 Ru/C:Ca(OH)₂ oranında reaksiyonun dengeye geldiği ve H₂ miktarının %52,32 olduğu tespit edilmiştir. H₂ miktarı artış eğilimindeyken CO₂ ve CH₄ miktarının azaldığı belirlenmiştir. Ca(OH)₂'in tek başına SGYR üzerindeki etkisinin belirlenebilmesi için 350°C, 5 dk ve 6:1 H₂O:CO molar oranının da hızlandırıcı miktarı değiştirilmiş olup reaksiyon ortamına eklenen Ca(OH)₂ miktarı arttıkça CO₂ miktarı azalmıştır. Ortamda azalan CO₂ SGYR'nunda dengenin ürünler yönüne kaymasına neden olmuştur. Sonuç olarak CO miktarı artmış, H₂ miktarı ise azalmıştır.

H₂ miktarını maksimum yapan reaksiyon koşulu 350°C, 5 dk, 6:1 H₂O:CO molar oran, %0,4 Ru/C ve %2,0 Ca(OH)₂ varlığında gerçekleştiği belirlenmiştir.

Reaksiyon parametrelerine bağlı olarak elde edilen CO dönüşümü ve H₂ miktarının literatürle karşılaştırılması Çizelge 8.2'de verilmektedir.

Çizelge 8.2. SGRY’nda CO dönüşümü ve H₂ miktarının literatürle karşılaştırılması

Katalizör	Katalizör oranı g	Sıcaklık °C	H ₂ O:CO molar oranı	Süre dk	X _{CO}	H ₂ %	CH ₄ %	Kaynak
Ni/CeO ₂	0,05	450	3:1	-	0,85	50,00	1,90	Haryanto ve ark. 2011
Ni/CeZrO ₄					0,70	43,00		
Fe/Ni	0,10	450	3,5:1	30	0,72	-	-	Reddy ve ark. 2011
Fe/Ni/Cu					0,80	-	-	
Fe/Cr					0,75	-	-	
Fe/Cr/Cu					0,83	-	-	
Ru/La ₂ O ₃	0,25	350	2,5:1	-	0,96	-	-	Basiñaska ve ark. 1999
Ru/Na-D	0,25	350	2,5:1	-	0,93	-	-	Basiñaska ve ark. 2003
Ru/C	-	250	-	-	0,45	-	-	Utaka ve ark. 2003
	-	400	-	-	0,25	-	-	Sato ve ark. 2015
	0,12	450	3:1	7	0,87	48,61	0,13	Mevcut çalışma
	0,12	350	6:1	5	0,84	46,33	0,14	Mevcut çalışma
Ca(OH) ₂	0,12	350	6:1	5	0,75	42,72	1,10	Mevcut çalışma
Ru/C:Ca(OH)₂	0,12:0,60	350	6:1	5	0,74	52,32	0,36	Mevcut çalışma

Literatürde mevcut olan Ru/C katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyonların sonuçları bu çalışmada elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında yüksek oranda CO dönüşümüne ulaşıldığı görülmektedir. Ayrıca literatürde hidrojen içeriği ile ilgili bulguya rastlanılmamıştır.

450°C ve 7 dakikada 0,87 CO dönüşümü, %48,61 H₂ ve %0,13 CH₄ verimi elde edilirken, Haryanto ve ark. (2011) Ni bazlı katalizörler varlığında maksimum 0,85 CO dönüşümü, %50,00 H₂ ve %1,90 CH₄ verimi tespit etmiştir. Her iki çalışma kıyaslandığında CO dönüşümü ve H₂ miktarları birbirine yakınken Ni bazlı katalizörün metanasyon reaksiyonunu Ru/C'a göre daha fazla hızlandırdığı tespit edilmiştir.

Reddy ve ark. (2011) 450°C'de farklı katalizör varlığında gerçekleştirmiş olup maksimum CO dönüşümünü Fe/Cr/Cu katalizörü varlığında 0,83 olarak belirlemişlerdir. Mevcut çalışmada ise 450°C'de Ru/C eşliğinde gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında daha düşük H₂O:CO molar oranı (3:1) ve reaksiyon süresinde (7 dk) 0,87'lik dönüşüm ve %48,61 H₂ verimi elde edilmiştir. Reddy ve ark. ise H₂ verimden bahsetmemişlerdir.

Basiñaska ve ark. (2011 ve 1999) Ru/La₂O₃ ve Ru/Na-D katalizörlerinin 350°C'de CO dönüşümüne etkisini incelemişlerdir. Mevcut çalışmada Ru/C varlığında 350°C ve 30 dk da 0,92'lik CO dönüşümü ve 49,78'lik H₂ verimi elde edilmiştir. Pahalı olan Ru katalizörü yarı yarıya azaltılarak kullanıldığında literatürle benzer sonuçlar elde edilerek Ru/C'un daha uygun olduğu görülmüştür.

Mevcut çalışmada ortama eklenen Ca(OH)₂ ile CO dönüşümü düşerken literatür değerlerinin üzerinde H₂ verimi elde edilmiştir (Çizelge 8.2).

Kinetik analiz;

Langmuir Hinshelwood reaksiyon mekanizması kullanılarak katalitik ve katalizörsüz reaksiyonlar sonrasında elde edilen verilere bağlı olarak aktivasyon enerjisi (E_a) sırasıyla 69,45 ve 158,42 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Ru/C'un reaksiyonun aktivasyon enerjisini 2,28 oranında düşürerek reaksiyonu hızlandırdığı kanıtlanmıştır.

Sonuç olarak;

En yüksek hidrojen verimine (44,02 mol H₂/kg biyokütle) 270 bar, 600°C, 30 dk ve %20 Ru/C katalizörüne 5 katı oranında Ca(OH)₂ eklenmesiyle elde edilmiştir.

Süperkritik su koşullarında reaksiyon ortamının homojen olmasından dolayı difüzyon kontrollünde gerçekleşen reaksiyonların hızlanmasını sağlanmıştır.

Toksik olmayan ve düşük maliyetli karbonatlar endüstriyel ölçekli uygulamalarda yaygın olarak tercih edilmekte olup süperkritik su koşullarında biyokütlenin gazlaştırılması sürecinde de kullanımının uygun olduğu tespit edilmiştir (Koppatz, 2009).

Gaz ürünün içermiş olduğu CO₂ gaz ürünün ısıl değerini düşüreceğinden ayrıldıktan sonra kullanılması öngörülmektedir. CO₂'i ayırmak için iki farklı yöntem uygulanmaktadır. Bunlardan ilki CO₂'in basınçlı ortamda suda çözünürlüğü diğesinde ise CaO veya Ca(OH)₂ gibi adsorbanların varlığında yüzeyde tutunmasıdır.

Biyokütlenin gazlaştırılması sırasında H₂ miktarını arttıran SGYR %0,4 Ru/C varlığında 350°C, 5 dk ve 6:1 H₂O:CO molar oranında reaksiyon ortamına Ca(OH)₂ eklenmesiyle maksimum H₂ miktarı (%52,32) elde edilmiştir.

Ru/C'un SGYR ve patatesin gazlaştırılmasında iyi aktivite göstermiş olup elde edilen deneysel sonuçlar (H₂ verimi) literatürde var olan pek çok çalışma ile kıyaslandığında daha yüksek verimle tezin başlangıcında hedeflenen amaca ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- Abdullah, T.A.T. (2009), *Hydrogen production from catalytic ethanol reforming in supercritical water*, Doktora Tezi, Waterloo Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Kanada.
- Acelas, N.Y., López, D.P., (Wim) Brilman, D.W.F., Kersten, S.R.A., Kootstra, A.M.J. (2014), “Supercritical water gasification of sewage sludge: gas production and phosphorus recovery”, *Bioresource Technology*, **174**, 167–175.
- Albostan A., Eren L., Çekiç Y. (2008), *Rüzgar enerjisi potansiyelinin belirlenmesi*, ELECO 2008, Bursa.
- Alotaibi, M.A.N. (2012), *Deoxygenation and hydrogenation of biomass-derived molecules over multifunctional catalysts*, Doktora Tezi, Liverpool Üniversitesi, Kimya, İngiltere.
- Al-Alawi, M. (2008), “Hydrogen Production from Biomass”, *Sustainable energy production and consumption benefits, strategies and environmental costing*, (Ed: Barbir, F., Ulgiati, S.), Springer, Dordrecht, Hollanda, 274.
- Ahmed, S. (2005), “Water-gas shift reaction over Cu-based mixed oxide catalysts”, *Proceedings of 15th Saudi-Japan Joint Symposium Dhahran*, 27-28.
- Ahmed, R., Sinnathambi, C.M., Eldmerdash, U., Subbarao, D. (2014), “Thermodynamics analysis of refinery sludge gasification in adiabatic updraft gasifier”, *Scientific World Journal*, **2014**, 1-8.
- Ahmed, I., Zia, M.A., Iqbal, H.M.N. (2010), “Bioprocessing of proximally analyzed wheat straw for enhanced cellulase production through process optimization with *Trichoderma viride* under SSF”, *International Journal of Biological and Life Sciences*, **6**, 164-170.
- Aixia, P., Lisheng, Z., Bizheng, J., Liejin, G., Ximin, Z., Youjun, L., Hui, J. (2009), “Hydrogen production by biomass gasification in supercritical or

subcritical water with Raney-Ni and other catalysts”, *Frontiers of energy and power engineering in China*, **3**, 456-464.

Akdağ, F.N. (2007), *Hidrolik ve yenilenebilir enerji çalışma grubu biyokütle enerjisi alt çalışma grubu raporu*, Ankara.

Amadeo, N., Laborde, M. (1995), “From the low-temperature water-gas shift reaction: kinetics and simulation of the industrial”, *International Journal Hydrogen Energy*, **20**, 949–956.

Anonim (2012), Türkiye’nin Enerji Verimliliği Haritası ve Hedefler.

<http://www.enver.org.tr/UserFiles/Article/90df6e6d-4004-4165-99c0-5642a4e90ed0.pdf>

Anonim (2013a), BP Statistical Review of World Energy June 2013.

http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/statistical-review/statistical_review_of_world_energy_2013.pdf

Anonim (2013b), International Energy Outlook.

<http://www.eia.gov/forecasts/ieo/electricity.cfm>

Anonim (2013c), T.C. Kalkınma Bakanlığı-Bölgesel Gelişme Ulusal Stratejisi.

[http://www.oka.org.tr/Documents/BolgeselGelismeUlusalStratejisi\(2014-2023\).pdf](http://www.oka.org.tr/Documents/BolgeselGelismeUlusalStratejisi(2014-2023).pdf)

Anonim (2014), BTG.

<http://www.btgworld.com/en/rtd/analysis/btg-tar-definitions.pdf>

Anonim (2015a), Türkiye İstatistik Kurumu Bitkisel Üretim İstatistikleri.

http://www.tuik.gov.tr/PreTablo.do?alt_id=1001

Anonim (2015b), Environmental and Energy Study Institute.

http://www.eesi.org/files/foodwaste_factsheet_finaldraft_040609_0.pdf

Anonim (2015c), T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı.

<http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Elektrik>

Anonim (2015d), Bursa Eskişehir Bilecik Kalkınma Ajansı.

<http://www.bursaeskisehirbilecik2023.com/komisyon/cevre/eskisehir-bilgi.pdf>

Anonim (2015e), T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü.

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

Anonim (2015f), T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı.

<http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Gunes>

Anonim (2015g), T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı.

<http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Ruzgar>

Anonim (2015h), T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı.

<http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Jeotermal>

Anonim (2015i), T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı.

<http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Hidrolik>

Anonim (2015j), T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı.

<http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Biyoyakit>

Anonim (2015k), Hydrogen production from biomass, Technology Watch Report.

http://www.hyrreg.eu/opencms75/export/sites/HYRREG/archivos/Hydrogen_production_from_biomass_OTRI.pdf

Anonim (2015l), Iowa Energy Center.

<http://www.iowaenergycenter.org/supercritical-water-gasification-of-biomass/#sthash.PHI6yuHZ.dpuf7>

Anonim (2015m), Quorum Technologies Preparation for Excellence,.

<http://www.quorumtech.com/image-gallery/critical-point-drying-images>

Antal, M.J.Jr., Allen, S.G., Schulman, D., Divilio, R.J. (2000), "Biomass gasification in supercritical water", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 4040-4053.

- Antal, Jr.M.J., Xu, X. (1999), "Hydrogen production from high moisture content biomass in supercritical water", *U.S. DOE Hydrogen Program Review*, 639-654.
- Antal, M.J., Matsumura, Y., Xu, X., Stenberg, J., Lipnik, P. (1995), "Catalytic gasification of wet biomass in supercritical water", *Preprints of Papers – American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry*, **40**, 304-307.
- Antal, Jr.M.J., Brittain, A., DeAlmeida, C., Ramayya, S. (1987), "Heterolysis and homolysis in supercritical water", *ACS Symposium*, **329**, 78-87.
- Argun, H., Kargı, F., Kaptan, I.K., Oztekin, R. (2007), "Nişasta içeren ziraii atıklardan fermantasyon ile biyolojik hidrojen gazı üretimi", *7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi Yaşam Çevre Teknolojisi*, İzmir.
- ASTM D240-14, *Standard test method for heat of combustion of liquid hydrocarbon fuels by bomb calorimeter*, ASTM Standards.
- ASTM D 5373-02, *Standard test methods for instrumental determination of carbon, hydrogen, and nitrogen in laboratory samples of coal and coke*, ASTM Standards.
- ASTM D 4239-05, *Sulfur in the analysis sample of coal and coke using high-temperature tube furnace combustion methods*, ASTM Standards,
- Aytar, P., Buruk, Y., Çabuk, A. (2013), "Streptococcus Equi ile Hyaluronik Asit Üretiminde Optimum Koşulların Plackett Burman Yöntemi ile Belirlenmesi", *Elektronik Mikrobiyoloji Dergisi*, **1**, 28-35.
- Ball, M., Wietschel, M. (2009), *The Hydrogen Economy: Opportunities and Challenges*, Cambridge Üniversite Matbaası, Cambridge, İngiltere.
- Bagheri, S., Julkapli, N.M., Hamid, S.B.A.H. (2014), "Titanium dioxide as a catalyst support in heterogeneous catalysis", *The Scientific World Journal*, **2014**, 1-21.
- Bahgat, G. (2011), *Energy security: an interdisciplinary approach*, Chapter 3, Wiley, İngiltere.

- Bamfort, S.M., Singleton, I. (2005), "Review bioremediation of polycyclic aromatic hydrocarbons: current knowledge and future directions", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **80**, 723-736.
- Barattini, L., Ramis, G., Resini, C., Busca, G., Sisani, M., Costantino, U. (2009), "Reaction path of ethanol and acetic acid steam reforming over Ni-Zn-Al catalysts. Flow reactor studies", *Chemical Engineering Journal*, **153**, 43-49.
- Basińska, A., Stoch, J., Domka, F. (2003), "XPS study of Ru/Fe₂O₃ catalysts for the water-gas shift reaction", *Polish Journal of Environmental Studies*, **12**, 395-400.
- Basińska, A., Kępiński, L., Domka, F. (1999), "The effect of support on WGS activity of ruthenium catalysts", *Applied Catalysis A: General*, **183**, 143-153.
- Basu, P. (2013), *Biomass characteristics, biomass gasification, pyrolysis and torrefaction*, 2nd edition, Academic Press, İngiltere.
- Basu, P. (2010), *Hydrothermal gasification of biomass, biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*, Academic Press, İngiltere.
- Basu, P., Mettananant, V. (2009), "Biomass gasification in supercritical water-a review", *Int J Chem React Eng*, **7**, 1-61.
- Basu, P., Mettananant, V., Leon, A. (2009), "Gasification of husk in supercritical water", *8th World Conference on Chemical Engineering*, Montreal.
- Bayraç, H.N. (2009), "Küresel enerji politikaları ve Türkiye: petrol ve doğal gaz kaynakları açısından bir karşılaştırma", *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, **10**, 115-142.
- Behnia, I. (2013), *Treatment of aqueous biomass and waste via supercritical water gasification for the production of CH₄ and H₂*, Yüksek Lisans Tezi, Western Ontario London Üniversitesi, Kimya ve Biyokimya Mühendisliği, Kanada.

- Binder, J.B., Gray, M.J., White, J.F., Zhang, Z.C., Holladay, J.E. (2009), “Reactions of lignin model compounds in ionic liquids”, *Biomass and Bioenergy*, **33**, 1122–1130.
- Boukis, N., Diem, V., Dinjus, E., Galla, U., Kruse, A. (2002), “Biomass gasification in supercritical water”, *12th European Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, Amsterdam, Hollanda.
- Brown, G., Hawkes, A.D., Bauen, A., Leach, M.A. (2006), “Biomass applications”, Centre for energy policy and technology Imperial College, UK.
- Brunner, G. (2014), “Hydrothermal and supercritical water processes”, *Supercritical Fluid Science and Technology Series* (Ed: Erdoğan Kıran), Elsevier, 326.
- Bridgwater, A. (1996), *Thermal biomass conversion and utilization biomass information system*, University of Aston Energy Research Group, European Commission, Lüksemburg, Belçika.
- Byrd, A.J. (2011), *Hydrogen production in supercritical water*, Doktora Tezi, Auburn Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Alabama, ABD.
- Byrd, A.J., Pant, K.K., Gupta, R.B. (2007), “Hydrogen production from glucose using Ru/Al₂O₃ catalyst in supercritical water”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **46**, 3574–3579.
- Caillat, S., Vakkilainen, E. (2013), “Large-scale biomass combustion plants: an overview”, *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering* (Ed: Rosendahl, L.), Woodhead publishing series in energy.
- Callaghan, C.A. (2006), *Kinetics and catalysis of the water-gas-shift reaction: a microkinetic and graph theoretic approach*, Doktora Tezi, Worcester Polytechnic Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, ABD.
- Calzavara, Y., Jousot-Dubien, C., Boissonnet, G., Sarrade, S. (2005), “Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production”, *Energy Conversion and Management*, **46**, 615–631.

- Cao, C., Guo, L., Yin, J., Jin, H., Cao, W., Jia, Y., Yao, X. (2015), “Supercritical water gasification of coal with waste black liquor as inexpensive additives”, *Energy Fuels*, **29**, 384–391.
- Cao, J.P. (2011), *Production and chemical utilization of bio-oil by fast pyrolysis of sewage sludge*, Doktora Tezi, Gunma Üniversitesi, Kimya ve Çevre Mühendisliği, Japonya.
- Carrier, M., Serani, A.L., Absalon, C., Aymonier, C., Mench, M. (2012), “Degradation pathways of holocellulose, lignin and α -cellulose from *Pteris vittata* fronds in sub- and super critical conditions”, *Biomass and Bioenergy*, **43**, 65-71.
- Castello, D., Kruse, A., Fiori, L. (2013), “Biomass gasification in supercritical and subcritical water: The effect of the reactor material”, *Chemical Engineering Journal*, **228**, 535–544.
- Chakinala, A.G., Brilman, D.W.F., van Swaaij, W.P.M., Kersten, S.R.A. (2010), “Catalytic and non-catalytic supercritical water gasification of microalgae and glycerol”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **49**, 1113–1122.
- Cherad, R., Onwudili, J.A., Williams, P.T., Ross, A.B. (2014), “A parametric study on supercritical water gasification of *Laminaria hyperborea*: A carbohydrate-rich macroalga”, *Bioresource Technology*, **169**, 573–580.
- Chen W.H., Lin, M.R., Jiang, T.L., Chen M.H. (2008), “Modeling and simulation of hydrogen generation from high temperature and low-temperature water gas shift reactions”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 6644–6656.
- Chukwu, C. (2008), *Process analysis and aspen plus simulation of nuclear-based hydrogen production with a copper-chlorine cycle*, Yüksek Lisans Tezi, University of Ontario Institute of Technology, Mühendislik ve Uygulamalı Bilimler Makine Mühendisliği Fakültesi, Kanada.

- Chuntanapum, A., Matsumura, Y. (2010), "Char formation mechanism in supercritical water gasification process: a study of model compounds", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 4055-4062.
- Choi, Y., Stenger, H.G. (2003), "Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen", *Journal of Power Sources*, **124**, 432-439.
- Cicek, A., Koparal, S. (2003), "Research of usability of tree leaves and soil in determining the contribution of industry and traffic to air pollution in Bozüyük (Turkey) Region", *Journal of Environmental Biology*, **24**, 281-288.
- Delaotti (2014), "Biyokütlenin altın çağı", Rapor, 1-26, Türkiye.
- Demir, İ., Demirbağ, Z. (1999), "Polisiklik aromatik hidrokarbonların biyolojik olarak parçalanması", *Tr. J. of Biology*, **23**, 293-302.
- Demir, M. (2013), "Enerji ithalati cari açık ilişkisi, var analizi ile Türkiye üzerine bir inceleme", *Akademik Araştırmalar ve Çalışmalar Dergisi*, **9**, 2-27.
- Demirbaş, A. (2009), *Biohydrogen: for future engine fuel demands*, Springer, Almanya.
- Demirtaş, S. (2010), *Avrupa Birliği ve Türkiye'de yenilenebilir kaynakları ve bunlardan biyokütlenin önemi*, Orman Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Dinçer, İ. (2002), "Technical, environmental and exergetic aspects of hydrogen energy systems", *International Journal of Hydrogen Energy*, **27**, 265-285.
- Ding, N., Azargohar, R., Dalai, A.K., Kozinski, J.A. (2014a), "Catalytic gasification of cellulose and pinewood to H₂ in supercritical water", *Fuel*, **118**, 416-425.
- Ding, N., Azargohar, R., Dalai, A.K., Kozinski, J.A. (2014b), "Catalytic gasification of glucose to H₂ in supercritical water", *Fuel Processing Technology*, **127**, 33-40.

- Djarwanto, T.S. (2010), "Decomposition of lignin and holocellulose on *Acacia mangium* leaves and twigs by six fungal isolates from nature", *Pakistan Journal of Biological Sciences*, **13**, 604-610.
- D'Jesús, P., Boukis, N., Czarnetzki, B.K., Dinjus, E. (2006), "Gasification of corn and clover grass in supercritical water", *Fuel*, **85**, 1032–1038.
- Dolan, R., Yin, S., Tan, Z. (2010), "Effects of headspace fraction and aqueous alkalinity on subcritical hydrothermal gasification of cellulose", *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, 6600-6610.
- Ebrahimi-Nik, M., Almassi, M., Sheikhdavoodi, M.J., Kruse, A., Bahrami, H. (2013), "Hydrogen production by gasification of biomass in supercritical water; Effect of alkali catalysts and temperature", *The 9th International Energy Conference*.
- Elfaki, A.E., Abbsher, A.M. (2010), "Nutritional situation of potato (alpha) subjected to sudanese cooking methods", *Journal of Applied Sciences Research*, **6**, 980-984.
- Elliott, D.C. (2008), "Catalytic hydrothermal gasification of biomass", *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, **2**, 254-265.
- Enick, R. M., Morreale, B. D., Hill, J., Rothenberger, K.S., Cuginin, A.V., Siriwardane, R.V., Poston, J.A., Balachandran, U., Lee, T.H., Dorris, S.E., Graham, W.J., Howard, B.H. (2000), "Evaluation and modeling of a high-temperature, high-pressure, hydrogen separation membrane for enhanced hydrogen production from the water-gas shift reaction", *In Advances in Hydrogen Energy* (Ed: Padró, C.E.G., Lau, F.) Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- Erdoğan, D.C., Seçgin, B. (2008), *Yenilenebilir Enerjiler, Alan Eğitiminde Araştırma Projesi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Feng, W., Kooi H.J., Arons, J.S. (2004), "Phase equilibria for biomass conversion processes in subcritical and supercritical water", *Chemical Engineering Journal*, **98**, 105-113.

- Fiolitakis, E., Hofmann, H. (1983), “Dependence of the kinetics of the low-temperature water-gas shift reaction on the catalyst oxygen activity as investigated by wavefront analysis”, *Journal of Catalyst*, **80**, 328–339.
- Fogler, H.S. (1999), *Elements of chemical reaction engineering*, Prentice Hall PTR International Series, ABD.
- Froment, G.F., Bischoff, K.B. (1990), *Chemical reactor analysis and design*, Wiley, New York.
- Furniss, B.S., Hannaford, A.J., Smith, P.W.G., Tatchell, A.R. (1989), *Vogel's textbook of practical organic chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Galdón, B.R., Rodríguez, L.H., Mesa, D.R., León, H.L., Pérez, N.L., Rodríguez, E.M.R., Romero, C.D. (2011), “Food Chemistry”, doi:10.1016/j.foodchem.2011.10.016.
- Gan, J. (2012), *Hydrothermal Conversion of Lignocellulosic Biomass to Bio-oils*, Doktora Tezi, Kansas State Üniversitesi, Biyoloji ve Ziraat Mühendisliği Bölümü, Kansas.
- Garcia-Perez, M., Metcalf, J. (2008), “The formation of polyaromatic hydrocarbons and dioxins during pyrolysis: a review of the literature with descriptions of biomass composition, fast pyrolysis technologies and thermochemical reactions”, Washington State University, 1-57.
- Gök, O., Sponza, D. (2008), “Poliaromatik hidrokarbonların aerobik giderimlerine biyosürfaktanın etkisi”, *İTÜ dergisi/e*, **18**, 31-40.
- Gradisher, L., Dutcher, B., Fan, M. (2015), “Catalytic hydrogen production from fossil fuels via the water gas shift reaction”, *Applied Energy*, **139**, 335–349.
- Grimes, C.A., Varghese, O.K., Ranjan, S. (2008), *Light, water, hydrogen: the solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis*, Springer, New York.

- Guo, L., Chen, Y., Yin, J. (2014), “Organic waste gasification in near- and supercritical water”, *Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion* (Ed: Jin, F.), Springer, Berlin.
- Guan, Q., Wei, C., Ning, P., Tian, S., Gu, J. (2013), “Catalytic gasification of algae *Nannochloropsis* sp. in sub/supercritical water”, *Procedia Environmental Sciences*, **18**, 844–848.
- Guan, Y., Pei, A., Guo, L. (2008), “Hydrogen production by catalytic gasification of cellulose in supercritical water”, *Front. Chem. Eng. China*, **2**, 176–180.
- Gumul, D., Gambuś, H., Gibiński, M. (2005), “Air Oxidation of potato starch over zinc (II) catalyst”, *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities*, **8**, 85.
- Guo L.J., Lu, Y.J., Zhang, X.M., Ji, C.M., Guan, Y., Pei, A.X. (2007), “Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A systematic experimental and analytical study”, *Catal. Today*, **129**, 275-286.
- Guo, L., Cao, C., Lu, Y. (2010a), “Supercritical Water gasification of biomass and organic wastes”, *Biomass* (Ed: Momba, M., Bux, F.), Intech.
- Guo, Y., Wang, S.Z., Xu, D.H., Gong, Y.M., Ma, H.H., Tang, X.Y. (2010b), “Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14**, 334-343.
- Gupta, R.B. (2009), *Hydrogen Fuel: Production, Transport and Storage*, CRC Press, ABD.
- Hao, X., Liejin Guo, L., Zhang, X., Guan, Y. (2005), “Hydrogen production from catalytic gasification of cellulose in supercritical water”, *Chemical Engineering Journal*, **110**, 57–65.
- Haryanto, A., Fernando, S.D., Filip To, S.D., Steele, P.H., Pordesimo, L., Adhikari, S. (2011), “High temperature water gas shift reaction over nickel catalysts for hydrogen production: effect of supports, GHSV, metal loading, and dopant materials”, *J Thermodyn Catal*, **2**, 1-5.

- Haryanto, A., Fernando, S.D., To, S.D.F., Steele, P.H., Pordesimo, L., Adhikari, S. (2009), “Hydrogen production through the water-gas shift reaction: thermodynamic equilibrium versus experimental results over supported ni catalysts, *Energy & Fuels*, **23**, 3097-3102.
- He, C., Chen, C.L., Giannis, A., Yang, Y., Wang, J.Y. (2014), “Hydrothermal gasification of sewage sludge and model compounds for renewable hydrogen production: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **39**, 1127–1142.
- Helrich, K. (1990), *Official methods of analysis of the association of official analytical chemists*, Ass. of off. Analy. Chem. Inc., Virginia, ABD.
- Hernandez, G.M., Renard, F., Geoffroy, N., Charlet, L., Pironon, J. (2007), “Calcite precipitation from CO₂-H₂O-Ca(OH)₂ slurry under high pressure of CO₂”, *Journal of Crystal Growth*, **308**, 228–236.
- Holtage, H.R., Webley, P.A., Tester, J.W. (1992), “Carbon monoxide oxidation in supercritical water: the effects of heat transfer and the water-gas shift reaction on observed kinetics”, *Energy & Fuel*, **6**, 586-597.
- Hong, G.T., Spritzer, M.H. (2002), “Supercritical Water Partial Oxidation”, *Proceedings of the 2002 U.S. DOE Hydrogen Program Review*, NREL/CP-610-32405, 1-18, Kolarado, ABD.
- Hortala, E.W., Kruse, A., Ceccarelli, C., Barna, R. (2010), “Influence of phenol on glucose degradation during supercritical water gasification”, *Journal of Supercritical Fluids*, **53**, 42–47.
- Huber, G.W., Iborra, S., Corma, A. (2006), “Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering”, *Chemical Reviews*, **106**, 4044-4098.
- Huelsman, C.M. (2014), *Phenol Gasification in Supercritical Water: Chemistry, Byproducts, and Toxic Impacts*, Doktora Tezi, Michigan Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, ABD.

- Huelsman, C.M., Savage, P.E. (2012), “Intermediates and kinetics for phenol gasification in supercritical water”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 2900–2910.
- Inayat, A., Ahmad, M.M., Mutalib, M.I.A., Yunus, M.K. (2009), “Kinetic modeling of biomass steam gasification system for hydrogen production with CO₂ adsorption”, *Proceeding of International conference for technical postgraduates (TECHPOS 2009)*, Malezya.
- İlkılıç, C. (2009), “Türkiye’de Rüzgar Enerjisi Potansiyeli ve Kullanımı”, *Mühendis ve Makina*, **50**, 26-32.
- Jimenez, M.E., Rossi, A.M., Samman, N.C. (2009), “Phenotypic, agronomic and nutritional characteristics of seven varieties of andean potatoes”, *Journal of Food Composition and Analysis*, **22**, 613-616.
- Jameel, H., Keshwani, D.R., Carter, S.F., Treasure, T.H., “Thermochemical conversion of biomass to power and fuels”, *Biomass to Renewable Energy Processes* (Ed: Cheng, J.), CRC Press, A.B.D., 2010.
- Jin, H., Lu, Y., Guo, L., Zhang, X., Pei, A. (2014), “Hydrogen Production by Supercritical Water Gasification of Biomass with Homogeneous and Heterogeneous Catalyst”, *Advances in Condensed Matter Physics*, **2014**, 1-9.
- Jo, Y.T., Park, J.H. (2011), “Remediation of naphthalene and phenanthrene contaminated soil by extraction using superheated water”, *2011 International Conference on Environmental and Computer Science*, IACSIT Press, **19**, 38-41.
- Jönsson, L.J., Alriksson, B., Nilvebrant, N.O. (2013), “Bioconversion of lignocellulose: inhibitors and detoxification”, *Biotechnology for Biofuels*, **6**, 16.
- Kaya, İ.S. (2012), “Uluslararası Enerji Politikalarına Bir Bakış: Türkiye Örneği”, *TBB Dergisi*, **102**, 269-288.

- Karakoyun, Y., Yumurtacı, Z. (2013), “Hidroelektrik santral projelerinde çevresel akış miktarının ve çevresel etkinin değerlendirilmesi”, *Tesisat Mühendisliği Dergisi*, 1-16.
- Karayılmazlar, S., Saraçoğlu, N., Çabuk, Y., Kurt, R. (2011), “Biyokütlenin Türkiye’de enerji üretiminde değerlendirilmesi”, *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, **13**, 63-75.
- Kastner, J.R., Hilten, R., Weber, J., McFarlane, A.R., Hargreaves, J.S.J., Batra, V.S. (2015), “Continuous catalytic upgrading of fast pyrolysis oil using iron oxides in red mud”, *RSC Advances*, **5**, 29375-29385.
- Keiski, R.L., Salmi, T., Niemisto, P., Ainassaari, J., Pohjola, V.J. (1996), “Stationary and transient kinetics of the high temperature water–gas shift reaction”, *Appl. Catal. A: Gen.*, **137**, 349.
- Kean, C.W., Sahu, J.N., Wan Daud, W.M.A. (2013), “Hydrothermal gasification of palm shell biomass for synthesis of hydrogen fuel”, *BioResources*, **8**, 1831-1840.
- Kersten, S.R.A., Potic, B., Prins, W., VanSwaaij, W.P.M. (2006), “Gasification of model compounds and wood in hot compressed water”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **45**, 4169-4177.
- Kıpçak, E., Akgün, M. (2013), “Catalytic gasification of olive mill wastewater as a biomass source under supercritical conditions”, *Engineering and Technology International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, **7**, 349-353.
- Kita, A. (2002), “The influence of potato chemical composition on crisp texture”, *Food Chemistry*, **76**, 173-179.
- Knoef, Ir. H.A.M. (2008), BTG Biomass Gasification, Biomass consultants, Researchers and Engineers, 1-14.
- Kolasinski, K.W. (2008), *Surface science foundations of catalysis and nanoscience*, İkinci baskı, Wiley, İngiltere.

- Kometani, N., Sugimoto, K., Okuno, Y., Yonezawa, Y. (2008), "Photocatalytic Enhancement of Hydrogen Evolution from Ethanol by TiO₂ in High-Temperature High-Pressure Water", *Preprint-ICPWS XV*, Berlin.
- Kotnik, P., Škerget, M., Knez, Ž. (2006), "Kinetics of supercritical carbon dioxide extraction of borage and evening primrose seed oil", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **108**, 569–576.
- Kruse, A., Maniam, P., Spieler, F. (2007a), "Influence of proteins on the hydrothermal gasification and liquefaction of biomass. 2. model compounds", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 87-96.
- Kruse, A., Dinjus E. (2007b), "Hot compressed water as reaction medium and reactant 2. Degradation reactions", *Journal of Supercritical Fluids*, **41**, 361–379.
- Kruse, A., Vogel, H. (2008), "Heterogeneous catalysis in supercritical media: 2. near-critical and supercritical water", *Chemical Engineering Technology*, **31**, 1241–1245.
- Kumar, P., Barrett, D.M., Delwiche, M.J., Stroeve, P. (2009), "Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **48**, 3713–3729.
- Kumar, S. (2013), "Sub- and Supercritical Water Technology for Biofuels", *Advanced Biofuels and Bioproducts* (Ed: Lee, J.W.), Springer Science+Business Media, New York, ABD.
- Külekçi, Ö.C. (2009), "Yenilenebilir enerji kaynakları arasında jeotermal enerjinin yeri ve türkiye açısından önemi", *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi*, **1**, 83-91.
- Koç, E., Şenel, M.C. (2013), "Dünyada ve Türkiye’de enerji durumu-genel değerlendirme," *Mühendis ve Makina*, **54**, 32-44.
- Koppatz, S., Pfeifer, C., Rauch, R., Hofbauer, H., Marquard-Moellenstedt, T., Specht, M. (2009), "H₂ rich product gas by steam gasification of biomass

- with in situ CO₂ absorption in a dual fluidized bed system of 8 MW fuel input”, *Fuel Processing Technology*, **90**, 914–921.
- Ladebeck J. R., Wagner, J.P. (2003), “Catalyst development for water-gas shift”, *Handbook of Fuel Cells–Fundamentals, Technology and Applications*, (Ed. Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H.A.), John Wiley & Sons, Chichester.
- Lanas, J., Sirera, R., Alvarez, J.I. (2005), “Compositional changes in lime-based mortars exposed to different environments”, *Thermochimica Acta*, **429**, 219-226.
- Liu, B., Huang, T. Zhang, Z. Wang, Z., Zhang, Y., Li. J. (2014), “The effect of the alkali additive on the highly active Ru/C catalyst for water gas shift reaction”, *Catalysis Science & Technology*, **4**, 1286–1292.
- Liu, H.M., Li, M.F., Yang, S., Sun, R.C. (2013), “Understanding the mechanism of cypress liquefaction in hot-compressed water through characterization of solid residues”, *Energies*, **6**, 1590-1603.
- Lin, S.Y., Suzuki, Y., Hatano, H., Harada, M. (2001), “Hydrogen production from hydrocarbon by integration of water–carbon reaction and carbon dioxide removal (HyPr–RING Method)”, *Energy Fuels*, **15**, 339–343.
- Lu, Y.J., Guo, L.J., Zhang, X.M., Hao, X.H., Yan, Q.H. (2006), “Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: a parametric study”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **31**, 822-831.
- Madenoglu, T.G., Sağlam, M., Yüksel, M., Ballice, L. (2013), “Simultaneous effect of temperature and pressure on catalytic hydrothermal gasification of glucose”, *Journal of Supercritical Fluids*, **73**, 151– 160.
- Mandil, C. (2004), *Hydrogen and fuel cells*, “International energy agency, organisation for economic co-operation and development”, Fransa.
- Mansouri M., Atashi, H., Mirzaei, A.A., Jangi. R. (2013), “Kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on silica-supported cobalt-cerium catalyst”, *International Journal of Industrial Chemistry*, **4**, 1.

- Masoori, M., Boozarjomehry, R.B., Sarnavi, M.J. (2007), “Application of Genetic Algorithm in Kinetic Modeling of Fischer-Tropsch Synthesis”, *Book of Abstracts European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6)*, Kopenak.
- Mehrani, R., Barati, M., Tavasoli, A., Karimi, A. (2015), “Hydrogen production via supercritical water gasification of bagasse using Ni–Cu/ γ -Al₂O₃ nanocatalysts”, *Environmental Technology*, **36**, 1265–1272.
- Mettanant, V., Basu, P., Butler, J. (2009), “Agglomeration of biomass fired fluidized bed gasifier and combustor”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **87**, 656-684.
- MKD (Marka Doğu Marmara Kalkınma Ajansı) (2011), TR42 Doğu Marmara Bölgesi Yenilenebilir Enerji Raporu, Marka Yayınları Serisi.
- Montané, D., May, A., Salvadó, J. (2010), “Catalytic gasification of glycerol in supercritical water for hydrogen production”, *18th World Hydrogen Energy Conference 2010-WHEC 2010*, Parallel Sessions Book 3: Hydrogen Production Technologies - Part 2, 291-298.
- Momirlan, M., Veziroğlu, T.N. (2005), “The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **30**, 795 – 802.
- Morf, P., Hasler, P., Nussbaumer, T. (2002), “Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips”, *Fuel*, **81**, 843-853.
- Mozaffarian, M., Deurwaarder, E.P., Kersten, S.R.A. (2004), “*Green Gas*” (SNG) *Production By Supercritical Gasification of Biomass*, The Netherlands Energy Research Foundation Report, No: ECN-C-04-081.
- Nakagawa, S., Schielzeth, H. (2013), “A general and simple method for obtaining R² from generalized linear mixed-effects models”, *Methods in Ecology and Evolution*, **4**, 133-142.

- Njoku, S.I., Iversen, J.A., Uellendahl, H., Ahring, B.K. (2013), “Production of ethanol from hemicellulose fraction of cocksfoot grass using pichia stipites”, *Sustainable Chemical Processes 2013, Sustainable Chemical Processes*, **1**, 13.
- Oakes, R.S., Clifford, A.A., Rayner, C.M. (2001), “The use of supercritical fluids in synthetic organic chemistry”, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1**, 917–941.
- Olah, G.A., Goeppert, A., Prakash, G.K.S., *Beyond oil and gas: the methanol economy*, Wiley-VCH, Almany, 2009.
- Olçay, H., Xu, Y., Huber, G.W. (2014), “Effects of hydrogen and water on the activity and selectivity of acetic acid hydrogenation on ruthenium”, *Green Chemistry*, **16**, 911-924.
- Ondze, F., Boutin, O., Ruiz, J.C., Ferrasse, J.H., Charton, F. (2015), “Supercritical water gasification of beet residues: from batch to continuous reactor”, *Chemical Engineering Science*, **123**, 350–358.
- Onwudili, J.A., Williams, P.T. (2014), “Production of hydrogen from biomass via supercritical water gasification”, *Near-critical and Supercritical Water and Their Applications for Biorefineries* (Ed: Fang, Z., Xu, C.C.), Springer, 299-322.
- Onwudili, J.A., Williams, P.T. (2013), “Enhanced methane and hydrogen yields from catalytic supercritical water gasification of pine wood sawdust via pre-processing in subcritical water”, *RSC Advances*, **3**, 12432-12442.
- Onwudili, J.A., Williams, P.T. (2009), “Role of sodium hydroxide in the production of hydrogen gas from the hydrothermal gasification of biomass”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 5645–5656.
- Osada, M., Yamaguchi, A., Hiyoshi, N., Sato, O., Shirai, M. (2012), “Gasification of Sugarcane Bagasse over Supported Ruthenium Catalysts in Supercritical Water”, *Energy Fuels*, **26**, 3179–3186.
- Ölçer, H., Akın, B. (2008), “Starch: biosynthesis, granule structure and genetic modifications”, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **16**, 1-12.

- Özkan, C., Yamaç, M., Yıldız, Z. (2013), “Pleurotus ostreatus makrofungus ile derin kültür koşullarında biyoprotein üretiminin optimizasyonu”, *AKÜ FEMÜBİD*, **13**, 35-43.
- Öztürk, M., Elbir, A., Özek, N., Yakut, A.K. (2011), “Güneş hidrojen metotlarının incelenmesi”, *6th International Advanced Technologies Symposium*, 231-237.
- Padró, C.E.G., Lau, F. (2000), *Advances in hydrogen energy*, Springer, ABD.
- Pamir, A.N. (2003), “Dünyada ve Türkiye’de enerji, Türkiye’nin enerji kaynakları ve enerji politikaları”, *Metalurji Dergisi*, **17**, 73-100.
- Pavlovič, I., Knez, Z., Škerget, M. (2013), “Hydrothermal reactions of agricultural and food processing wastes in sub- and supercritical water: a review of fundamentals, mechanisms, and state of research”, *J. Agric. Food Chem.*, **61**, 8003–8025.
- Pedreschi, F., Cocio, C., Moyano, P., Troncoso, E. (2008), “Oil distribution in potato slices during frying”, *Journal of Food Engineering*, **87**, 200-212.
- Reddy, S.N., Nanda, S., Dalai, A.K., Kozinski, J.A. (2014), “Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 6912-6926.
- Reddy, G.K., Gunasekera, K., Boolchand, P., Dong, J., Smirniotis, P.G. (2011), “High temperature water gas shift reaction over nanocrystalline copper codoped-modified ferrites”, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 7586–7595.
- Pedreschi, F., Cocio, C., Moyano, P., Troncoso, E. (2008), “Oil Distribution in potato slices during frying”, *Journal of Food Engineering*, **87**, 200-212.
- Pei, A., Zhang, L., Jiang, B., Guo, L., Zhang, X., LV, Y., Jin, H. (2009), “Hydrogen production by biomass gasification in supercritical or subcritical water with Raney-Ni and other catalysts”, *Energy Power Eng. China*, **3**, 456–464.
- Peterson, A.A., Vogel, F., Lachance, R.P., Fröling, M., Antal, Jr. M.J., Tester, J.W. (2008), “Thermochemical biofuel production in hydrothermal media:

- A review of sub- and supercritical water Technologies”, *Energy & Environmental Science*, **1**, 32–65.
- Pioro I., Mokry, S. (2011), “Thermophysical Properties at Critical and Supercritical Conditions”, *Heat Transfer-Theoretical Analysis, Experimental Investigations and Industrial Systems* (Ed: Belmiloudi, A.), Intech, 573-592.
- Pour, A. N., Housaindokht, M.R. Tayyari, S. F. Zarkesh, J., Shahri. S.M.K. (2011), “Water-gas-shift kinetics over a Fe/Cu/La/Si catalyst in Fischer–Tropsch synthesis”, *Chemical Engineering Research and Design*, **89**, 262–269.
- Puigjaner, L. (2011), *Syngas from waste: emerging Technologies*, Springer, London.
- Qinming, Z., Shuzhong, W., Liang, W., Donghai, X. (2007), “Catalytic hydrogen production from municipal sludge in supercritical water with partial oxidation”, *International Conference on Power Engineering*, 1253.
- Quaak, P., Knoef, H., Stassen, H.E. (1999), *Energy from Biomass: A Review of Combustion and Gasification Technologies*, World Bank Technical Paper, No: 442, Washington, ABD.
- Quiroz-Cantañeda, R.E., Folch-Mallol, J.L. (2013), “Hydrolysis of Biomass Mediated by Cellulases for the Production of Sugars”, *Sustainable Degradation of Lignocellulosic Biomass - Techniques, Applications and Commercialization*, (Ed: Chandel, A.K., Silva, S.S.), Intech, 119-155.
- Ramsurn, H. (2013), *Gasification, Liquefaction and Deoxy-Liquefaction of Switchgrass using Sub- and Supercritical Water*, Doktora Tezi, Auburn Üniversitesi, Alabama, ABD
- Rashidi, M., Tavasoli, A. (2014), “Hydrogen rich gas production via noncatalytic gasification of sugar cane bagasse in supercritical water media”, *Petroleum & Coal*, **56**, 324-331.

- Resende, F.L.P., Savage, P.E. (2010), “Kinetic model for noncatalytic supercritical water gasification of cellulose and lignin”, *AIChE Journal*, **56**, 2412-2420.
- Resende, F.L.P. (2009), *Supercritical water gasification of biomass*, Doktora Tezi, Michigan Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, ABD.
- Resende F.L.P., Neff M.E., Savage P.E. (2007), “Non-catalytic gasification of cellulose in supercritical water”, *Energy Fuels*, **21**, 3637–43.
- Rice, S.F., Steeper, R.R., Aiken, J.D. (1998), “Water density effects on homogeneous water-gas shift reaction kinetics”, *The Journal of Physical Chemistry A*, **102**, 2673-2678.
- Richter, A., Wanek, W., Werner, R.A., Ghashghaie, J., Jaggi, M.J., Gessler, A., Brugnoli, E. (2009), “Preparation of starch and soluble sugars of plant material for the analysis of carbon isotope composition: a comparison of methods”, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **23**, 2476–2488.
- Riis, T., Hagen, E.F., Vie, P.J.S., Ulleberg, Ø. (2006), *Hydrogen Production R&D: Priorities and gaps*, The International Energy Agency, Fransa.
- Rogers, D.W. (2011), *Concise Physical Chemistry*, Wiley, Kanada.
- Ruiz, J.A., Juárez, M.C. Morales, M.P., Muñoz, P., Mendivil, M.A. (2013), “Biomass gasification for electricity generation: review of current technology barriers”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **18**, 174–183.
- Sapru, K. (2005), *Clean hydrogen technology for 3-wheel transportation in India*, DOE: DE-FC26-04NT42060.
- Sasaki, M., Furukawa, M., Minami, K., Adschiri, T., Arai, K. (2002), “Kinetics and mechanism of cellobiose hydrolysis and retro-aldol condensation in subcritical and supercritical water”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 6642-6649.
- Sato, T., Watanabe, R., Fukuhara, C., Itoh, N. (2015), “Effect of water density on heterogeneous catalytic water gas shift reaction in the presence of Ru/C,

- Pd/LaCoO₃ and Fe₃O₄ in supercritical water”, *Journal of Supercritical Fluids*, **97**, 211–216.
- Sato, T., Kurosawa, S., Smith Jr., R.L., Adschiri, T., Arai, K. (2004), “Water gas shift reaction kinetics under noncatalytic conditions in supercritical water”, *Journal of Supercritical Fluids*, **29**, 113–119.
- Schmieder, H., Abeln, J., Boukis, N., Dinjus, E., Kruse, A., Kluth, M., Petrich, G., Sadri, E., Schacht, M. (2000), “Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes”, *Journal of Supercritical Fluids*, **17**, 145–153.
- Serani, A.L., Aymonier, C. (2014), “Hydrolysis in near- and supercritical water for biomass conversion and material recycling”, *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications*, (Ed: Anikeev, V., Fan, M.), Elsevier, Poland, 140.
- Shabaker, J.W., Dumesic, J.A. (2004), “Kinetics of Aqueous-Phase Reforming of Oxygenated Hydrocarbons: Pt/Al₂O₃ and Sn-Modified Ni Catalysts”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 3105-3112.
- Shah Y.T. (2013), “Biomass to Liquid Fuel via Fischer–Tropsch and Related Syntheses”, *Advanced Biofuels and Bioproducts*, (Ed: Lee, J.W.), Springer Science+Business Media, New York, A.B.D., 185-208.
- Shinya, Y., Yukihiro, M. (2008), *The Asian Biomass Handbook A Guide for Biomass Production and Utilization*, The Japan Institute of Energy, Japonya.
- Sricharoenchaikul, V. (2009), “Assessment of black liquor gasification in supercritical water”, *Bioresource Technology*, **100**, 638–643.
- Steinberg, V., Härk, E., Jäger, R., Lust, E. (2015), “Electrochemical and physical characterization of ru activated carbon supported electrodes in alkaline solution”, *ECS Trans.*, **64**, 125-134.
- Susanti, R.F., Dianningruma, L.W., Yum, T., Kim, Y., Lee, Y.W., Kim, J. (2014), “High-yield hydrogen production by supercriticalwater gasification of various feedstocks: alcohols, glucose, glycerol and long-chain alkanes”, *Chemical Engineering Research And Design*, **92**, 1834–1844.

- Susanti, R.F., Dianningrum, L.W., Yum, T., Kim, Y., Lee, B.G., Kim, J. (2012), “High-yield hydrogen production from glucose by supercritical water gasification without added catalyst”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**, 11677-11690.
- Susanti, R.F., Nugroho, A., Lee, J., Kim, Y., Kim, J. (2011), “Noncatalytic gasification of isooctane in supercritical water: A strategy for high-yield hydrogen production”, *International Journal of Hydrogen Energy*, doi:10.1016/j.ijhydene.2010.12.095.
- Tang, C.Z., Tao, H.X., Zhan, X.Q., Xie, X.A. (2014), “Mechanism of Esters Formation during Cellulose Liquefaction in Sub- and Supercritical Ethanol”, *BioResources*, **9**, 4946-4957.
- Taşar, Ş., Erşen, T., Duranay, N., Yılğın, M. (2011), “Farklı Odun Türlerinin İzotermal Olmayan Şartlarda Piroliz Kinetiğinin İncelenmesi”, 6th *International Advanced Technologies Symposium (IATS'11)*, Elazığ, Turkey.
- Tekin, K., Karagöz, S., Bektaş, S. (2014), “A review of hydrothermal biomass processing”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **40**, 673–687.
- Toor, S.S., Rosendahl, L., Rudolf, A. (2011), “Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water Technologies”, *Energy*, **36**, 2328-2342.
- Topal, M., Arslan, E.I. (2008), “Biyokütle Enerjisi ve Türkiye”, *VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu (UTES'2008)*, İstanbul, 241-248.
- Toro, F.P.C., Alay, S.C.A., Carneiro, T.F., Meireles, M.A.A. (2014), “Obtaining Oligo- and Monosaccharides from Agroindustrial and Agricultural Residues Using Hydrothermal Treatments”, *Food and Public Health*, **4**, 123-139.
- TUİK (2011), Türkiye İstatistik Kurumu.
http://tuik.gov.tr/VeriBilgi.do?tb_id=45&ust_id=13.
- TUİK (Türkiye İstatistik Kurumu) (2012), Türkiye İstatistik Yıllığı, Türkiye Cumhuriyeti Başbakanlığı, Ankara.

- Tutar, F., Eren, M.V. (2011), “Geleceğin enerjisi: hidrojen ekonomisi ve Türkiye”, *International Journal of Economic and Administrative Studies*, **6**, 1-26.
- Türe, E. (2001a), *Hidrojen enerjisi*, TÜBİTAK Matbaası, Ankara.
- Türe, S. (2001b), *Biokütle enerjisi*, TÜBİTAK Matbaası, Ankara.
- Türk Standardı (1974), TS 1748, *Et ve et mamulleri miktarının tayini*, Türk Standartları Enstitüsü.
- Türk Standardı (2001), TS 2131 ISO 928, *Baharat ve çeşni veren bitkiler-toplam kül tayini*.
- Urbaniec, K., Grabarczyk, R. (2009), “Raw materials for fermentative hydrogen production”, *Journal of Cleaner Production*, **17**, 959-962.
- Utaka, T., Okanishi, T., Takeguchi, T., Kikuchi, R., Eguchi, K. (2003), “Water gas shift reaction of reformed fuel over supported Ru catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, **245**, 343–351.
- van der Laan G.P., Beenackers, A.A.C.M. (2000), “Intrinsic kinetics of the gas–solid Fischer–Tropsch and water gas shift reactions over a precipitated iron catalyst”, *Applied Catalysis A: General*, **193**, 39–53.
- van der Laan G. P., Beenackers, A.A.C.M. (1999), “Kinetics and selectivity of the Fischer–Tropsch Synthesis: a literature review”, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, **41**, 255–318.
- Vreugdenhil, D., Bradshaw, J., Gebhardt, C., Govers, F., MacKerron, D.K.L., Taylor, M.A., Ross, H.A. (2007), *Potato Biology and Biotechnology Advances and Perspectives*, Elsevier, İtalya.
- Voll, F.A.P., Rossi, C.C.R.S., Silva, C., Guirardello, R., Souza, R.O.M.A., Cabral, V.F., Filho, L.C. (2009), “Thermodynamic analysis of supercritical water gasification of methanol, ethanol, glycerol, glucose and cellulose”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 9737–9744.

- Wahyudiono, Machmudah, S., Goto, M. (2013), "Utilization of sub and supercritical water reactions in resource recovery of biomass wastes", *Engineering Journal*, **17**, 1-12.
- Wahyudiono, Matsunaga, Y., Machmudah, S., Sasaki, M., Goto, M. (2012), "Supercritical water as a reaction medium for nitrogen-containing heterocycles", *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **6**, 897-910.
- Wahyudiono, Sasaki, M., Goto, M. (2008), "Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near and supercritical water", *Chemical Engineering and Processing*, **47**, 1609–1619.
- Wang, Y., Yao, G., Jin, F. (2014), "Hydrothermal conversion of cellulose into organic acids with a CuO oxidant", *Application of Hydrothermal Reactions to Biomass Conversion, Green Chemistry and Sustainable Technology* (Ed: Jin, F.), Springer, Berlin, 31.
- Wang, T. ve Lu, X. (2011), "Investigation of the Performance of a Syngas Quench Cooling Design in a Downdraft Entrained-Flow Gasifier", *Proceedings of the 28th International Pittsburgh Coal Conference*, Pittsburgh.
- Wetzel, S., Duchesne, L.C., Laporte, M.F. (2006), *Bioproducts from Canada's forests: new partnership in the bioeconomy*, Springer, Hollanda.
- Wijngaarden, R.I., Kronberg, A., Westerterp, K.R. (1998), *Industrial Catalysis: Optimizing Catalysts and Processes*, WileVCH, Almanya.
- Williams, P.T., Onwudili, J. (2005), "Composition of products from the supercritical water gasification of glucose: a model biomass compound", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**, 8739-8749.
- Williams, K.C. (2006), *Subcritical water and chemical pretreatments of cotton stalk for the production of ethanol*, Yüksek Lisans Tezi, North Carolina State Üniversitesi, Biyoloji ve Ziraat Mühendisliği, ABD.
- Wright, M.R. (2004), *Introduction to chemical kinetics*, John Wiley&Sons, İngiltere.

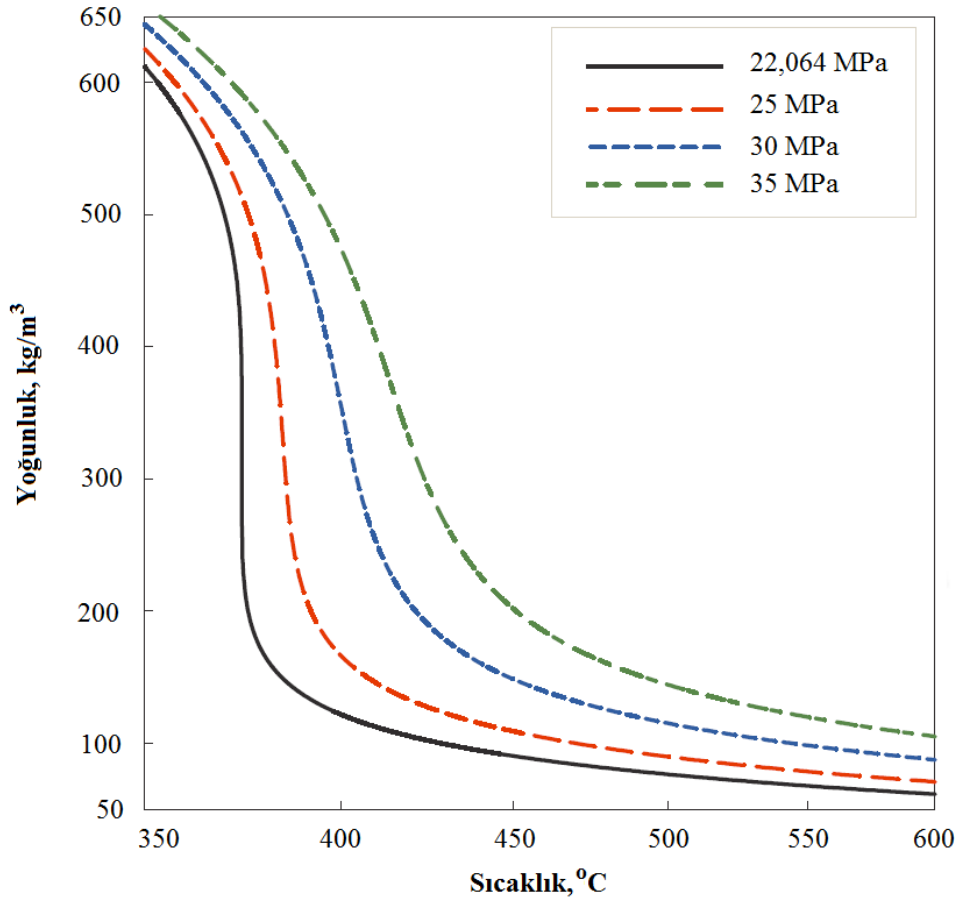
- Xu, Z.R., Zhu, W., Li, M., Zhang, H.W., Gong, M. (2013), “Quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in solid residues from supercritical water gasification of wet sewage sludge”, *Applied Energy*, **102**, 476–483.
- Xu, D., Wang, S., Tang, X., Gong, Y., Guo, Y., Wang, Y., Zhang, J. (2012), “Design of the first pilot scale plant of China for supercritical water oxidation of sewage sludge”, *Chemical Engineering Research and Design*, **90**, 288–297.
- Xu, C., Lancaster, J. (2008), “Conversion of secondary pulp/paper sludge powder to liquid oil products for energy recovery by direct liquefaction in hot-compressed water”, *Water Research*, **42**, 1571–1582.
- Yan, Q., Guo, L., Lu, Y. (2006), “Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification in supercritical water”, *Energy Conversion and Management*, **47**, 1515-1528.
- Yanık, J., Ebale, S., Kruse, A., Sağlam, M., Yüksel, M. (2008), “Biomass gasification in supercritical water: II. effect of catalyst”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**, 4520-4526.
- YET (Yenilenebilir Enerji Teknolojileri) (2012), Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Önemi, T.C. Millî Eğitim Bakanlığı, Ankara.
- Yılmaz, G., Kandemir, N., Yanar, Y. (2010), *Bazı patates melezlerinden yeni klonların seçimi ve başçiftlik yerel patates çeşidinin moleküler karakterizasyonu*, TÜBİTAK Proje No: 106O626.
- Yılmaz, H., Demircan, V., Erel, G. (2006), “Bazı önemli patates üreticisi illerde patates üretim maliyeti ve gelirinin karşılaştırılması olarak incelenmesi”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, **1**, 22-32.
- Yong, T.L.K., Matsumura, Y. (2013), “Reaction pathways of phenol and benzene decomposition in supercritical water gasification”, *Journal of Japan Petroleum Institute*, **56**, 331-343.

- Yoshida, T., Oshima, Y., Matsumura, Y. (2004), “Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water”, *Biomass and Bioenergy*, **26**, 71–78.
- Youssef, E.A., Elbeshbishy, E., Hafez, H., Nakhla, G., Charpentier, P. (2010), “Sequential supercritical water gasification and partial oxidation of hog manure”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, 11756-11767.
- Yu-Wu, Q.M., Weiss-Hortala, E., Barna, R. (2013), “Hydrothermal conversion of glucose in multiscale batch processes. Analysis of the gas, liquid and solid residues”, *Journal of Supercritical Fluids*, **79**, 76–83.
- Zhang, Y., Shen, Z., Zhou X., Zhang, M., Jin, F. (2012), “Solvent isotope effect and mechanism for the production of hydrogen and lactic acid from glycerol under hydrothermal alkaline conditions”, *Green Chemistry*, **14**, 3285-3288.
- Zhang, L. (2011), *Catalytic supercritical water gasification of sewage sludge/secondary pulp/paper-mill sludge for hydrogen production*, Doktora Tezi, Queen’s Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği, Kanada.
- Zhang, L., Xu, C., Champagne, P. (2010), “Energy recovery from secondary pulp/paper-mill sludge and sewage sludge with supercritical water treatment”, *Bioresource Technology*, **101**, 2713–2721.
- Zhang, L., Xu, C.C., Champagne, P. (2009), “Supercritical Water Gasification Of Secondary Pulp/Paper-Mill Sludge And Sewage Sludge”, *8th World Conference on Chemical Engineering*, Montreal.
- Zhou, J., Chen, Q., Zhao, H., Cao, X., Mei, Q., Luo, Z., Cen, K. (2009), “Biomass–oxygen gasification in a high-temperature entrained-flow gasifier”, *Biotechnology Advances*, **27**, 606–611.
- Zurich, E. (2013), *A process for the complete valorization of lignin into aromatic chemicals based on acidic oxidation*, Doktora Tezi, Dipl.-Ing. Universität Stuttgart, Almanya.

EKLER

Ek-1 Süperkritik Suyun Sıcaklık ve Basınca Karşı Yoğunluğundaki Değişim

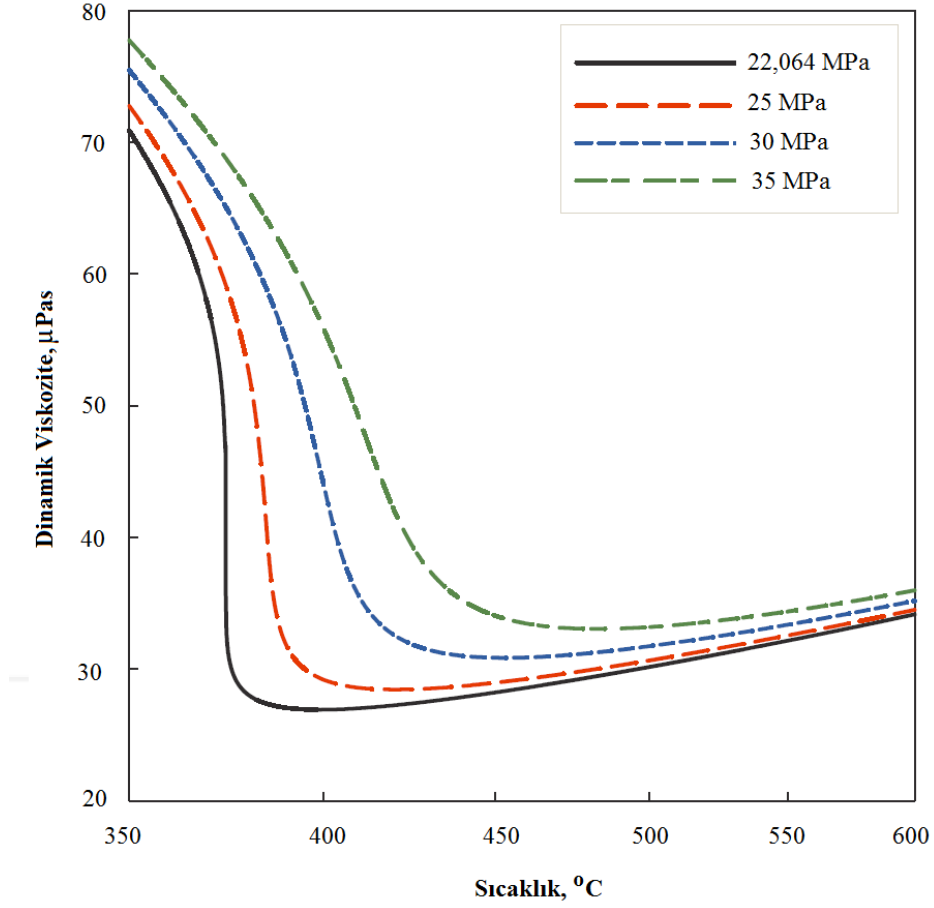
Sıcaklık ve basınca bağlı olarak suyun yoğunluğundaki değişim Şekil 1’de verilmektedir.



Ek-1 Şekil 1. Farklı sıcaklıklar ve basınç koşullarında suyun yoğunluğu (kg/m³)

Ek-2 Süperkritik Suyun Sıcaklık ve Basınca Karşı Viskozitesindeki Değişim

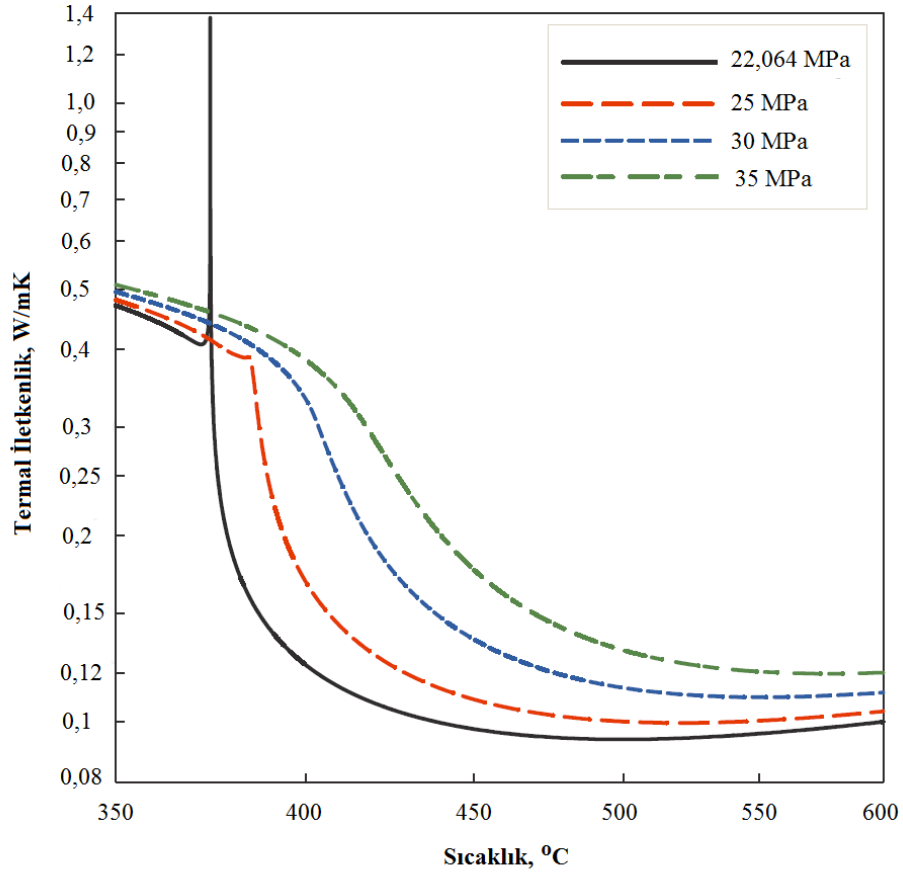
Sıcaklık ve basınca bağlı olarak suyun dinamik ve kinematik viskozitesindeki değişim sırasıyla Şekil 1 ve 2’de verilmektedir.



Ek-2 Şekil 1. Farklı sıcaklıklar ve basınç koşullarında suyun dinamik viskozitesi (µPas)

Ek-3 Süperkritik Suyun Sıcaklık ve Basınca Karşı Termal İletkenliğindeki Değişim

Sıcaklık ve basınca bağlı olarak suyun termal iletkenliğindeki değişimi Şekil 1’de verilmektedir.

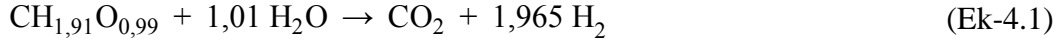


Ek-3 Şekil 1. Farklı sıcaklıklar ve basınç koşullarında suyun termal iletkenliği (W/mK)

Ek-4 Teorik Hidrojen Verimi İçin Örnek Hesaplama

Teorik maksimum H₂ verimi biyokütlenin türüne bağlı olarak değişmektedir. Kimyasal yapısı C_xH_yO_z olan biyokütlenin teorik maksimum H₂ verimi (Ek-4.1) eşitliğine bağlı olarak belirlenmiştir (Hong ve Spritzer 2002).

Patates atığının elementel analiz sonucu kapalı formülü CH_{1,91}O_{0,99} olarak belirlenmiş olup reforming reaksiyonu sonucunda oluşabilecek maksimum H₂ miktarı 1,965 mol'dür (Ek-4.1).



1 mol patates atığı 29,75 g olup kg biyokütle başına elde edilebilecek maksimum H₂ miktarı (Ek-4.2) 66,05 mol'dür.

Hidrojen biyokütle oranı;

$$\frac{\text{H}_2}{\text{Biyokütle}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right) = \left(\frac{1,965 \text{ mol}}{29,75 \text{ g}} \right) \left(\frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \right) = 66,05 \frac{\text{mol}}{\text{kg biyokütle}} \quad (\text{Ek-4.2})$$

Ek-5 Karbon Denkliği İçin Örnek Hesaplama

Karbon dengesi Bölüm 6.2.3’de belirtilen yöntemle belirlenmiştir.

Gaz ürün içeriğindeki karbon bileşimi:

Gaz karışımının karbon içeriği μ -GC sonuçlarına bağlı olarak hesaplanmıştır. 400°C’de gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonu sonrasında elde edilen gaz karışımının 25°C ve 1 atm basınçtaki hacmi 1058 mL’dir.

$$PV=nRT \quad (EK-5.1)$$

$$(1 \text{ atm})(1,058 \text{ L})=n \left(0,08206 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}\right)(298 \text{ K})$$

$$n=0,043 \text{ mol}$$

400 ve 600°C’de elde edilen gaz ürünlerin toplam karbon miktarı sırasıyla 0,4441 ve 0,3719 g olarak hesaplanmıştır (Çizelge 1).

Ek 5 Çizelge 1. 400°C’de elde edilen gaz ürünlerin toplam karbon miktarı

Bileşen	C	mol, %	mol	C mol	C g
H ₂	-	22,18	0,0096	-	-
CH ₄	1	7,11	0,0031	0,0031	0,0369
CO	1	1,15	0,0005	0,0005	0,0060
CO ₂	1	64,29	0,0278	0,0278	0,3335
C ₂ H ₄	2	0,49	0,0002	0,0004	0,0050
C ₂ H ₆	2	2,56	0,0011	0,0022	0,0265
C ₃ H ₆	3	1,06	0,0005	0,0014	0,0165
C ₃ H ₈	3	1,17	0,0005	0,0015	0,0197
Toplam		100	0,0433	0,0369	0,4441

Sıvı ürün içeriğindeki karbon bileşimi

Biyokütlenin 400°C’de süperkritik su ortamında gazlaştırılması sonucunda elde edilen suda ve DCM’de çözünen ürünün elementel analiz sonuçları (C, H, N ve O içerikleri) Çizelge 2’de verilmektedir.

Ek-5 Çizelge 2. 400 ve 600°C’de elde edilen sıvı ürünlerin elementel analizi

Bileşen	Suda çözünen	DCM’de çözünen
% (a/a)	ürün	ürün
N	1,277	5,249
C	0,153	75,757
H	10,981	7,149
O	87,590	11,846

Çizelge 2’de ki verilere bağlı olarak 400°C’de suda çözünen ürün içerisindeki C miktarı 0,1300 g, DCM’de çözünen ürün içerisindeki C miktarı ise 0,7012 g olarak belirlenmiştir.

Katı ürün içeriğindeki karbon bileşimi

Biyokütlenin 400°C’de süperkritik su ortamında gazlaştırılması sonucunda elde edilen katının elementel analiz sonuçları (C, H, N ve O içerikleri) Çizelge 3’de verilmektedir.

Ek-5 Çizelge 3. 400 ve 600°C’de elde edilen katının elementel analizi

Örnek	Bileşen, % (g/g)			
	N	C	H	O
400°C	1,5532	16,9880	0,0010	81,4579

Patates atığının 400°C’de süperkritik su ortamında gazlaştırılması sonucunda 2,1155 g katı elde edilmiş olup Çizelge 7.8’e bağlı olarak 4 katının C miktarı 0,3594 g olarak belirlenmiştir.

Gazlaştırılması sonucunda elde edilen gaz, suda çözünen ürün, DCM’de çözünen ürün ve katının karbon içeriği Çizelge 4’de verilmektedir.

Ek-5 Çizelge 4. Gaz, suda çözünen ürün, DCM’de çözünen ürün ve katının karbon içeriği

Gaz	Karbon miktarı, g			Toplam
	Suda çözünen ürün	DCM’de çözünen ürün	Katı	
0,4441	0,1300	0,3594	0,7012	1,6347

400°C için C dengesi;

$$C_{PA}=1,8097 \text{ g}$$

$$C_G+C_S+C_B+C_K = 0,4441+0,1300+0,7012+0,3594$$

$$C_G+C_S+C_B+C_K=1,6347 \text{ g}$$

(6.12) eşitliğine bağlı olarak;

$$C_{denge} (\%) = \frac{1,6347}{1,8097} 100$$

$$C_{denge} (\%)=90,33$$

Ek-6 Alt Isıl Değer İçin Örnek Hesaplama (MJ/kg)

270 bar, 600°C, 30 dk ve %20 Ca(OH)₂ varlığında %1,75 biyokütle oranında gerçekleştirilen gazlaştırma sonucunda alt ısı değer 135,15 MJ/Nm³ olarak belirlenmiştir. 1 kmol gazın kapladığı hacim 22,4 Nm³'dür (Basu 2013).

Bu koşullarda elde edilen toplam gaz miktarı 0,062 kmol/kg biyokütle'dir.

$$\text{LHV}=181,27 \frac{\text{MJ}}{\text{Nm}^3} 45,86 \frac{\text{mol}}{\text{kg biyokütle}} 22,4 \frac{\text{Nm}^3}{\text{kmol}} \frac{1 \text{ kmol}}{1000 \text{ mol}}$$

$$\text{LHV}=186,21 \frac{\text{MJ}}{\text{kg biyokütle}}$$

Ek-7 Dönüşüm Faktörü ve Gaz Karışımının Hesaplanması

Gaz karışımının dönüşüm faktörünü belirleyebilmek için kullanılan formüller aşağıda verilmektedir.

$$DF_{\text{karışım}} = \frac{1}{\frac{M_1}{DF_1} + \frac{M_2}{DF_2} + \dots + \frac{M_N}{DF_N}} \quad (\text{Ek-7.1})$$

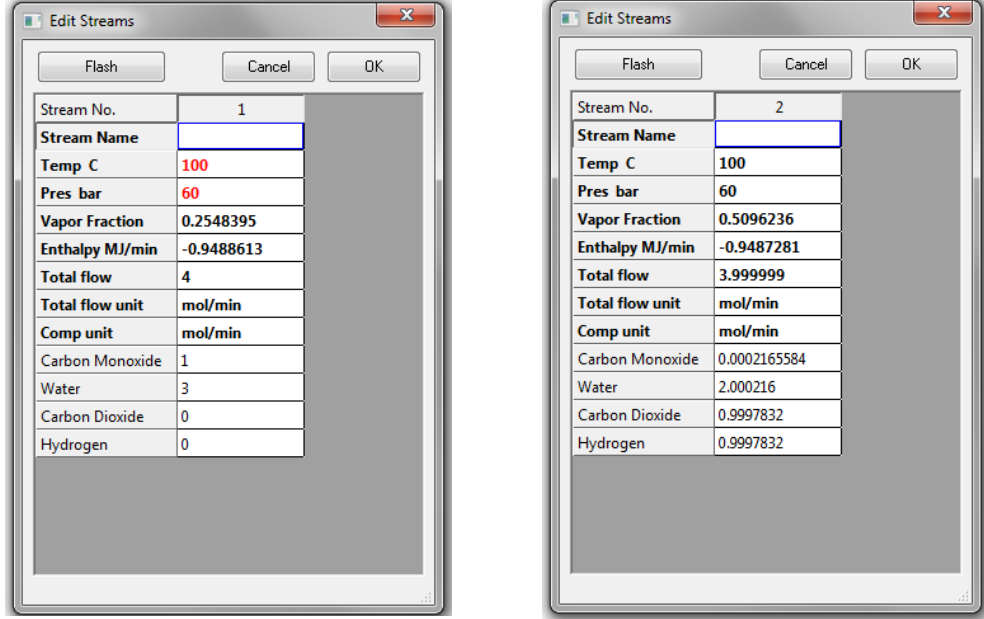
$$V_G = DF_{\text{karışım}} V_A \quad (\text{Ek-7.2})$$

$$n_G = \frac{PV_G}{RT} \quad (\text{Ek-7.3})$$

$DF_{\text{karışım}}$	= Gaz karışımının dönüşüm faktörü
M_1, M_2, \dots, M_N	= Her bir bileşenin molar oranı (μ -GC sonucu)
DF_1, DF_2, \dots, DF_N	= Her bir bileşenin dönüşüm faktörü
V_G	= Gaz karışımının gerçek hacmi
V_A	= Akış ölçerden okunan gaz hacmi
n_G	= Gaz karışımının molü
P	= Atmosfer basıncı
R	= Gaz sabiti
T	= Sıcaklık

Ek-8 Chemcad Paket Program Uygulaması

100°C ve 3:1 H₂O:CO molar oranı için program girdi ve çıktıları Şekil 1 (a-b)'de verilmektedir.



(a)

(b)

Ek-8 Şekil 1. 100°C ve 3:1 H₂O:CO molar oranı için Chemcad uygulaması; (a) girdi; (b) çıktı

1 mol CO'in 100°C'de reaktöre beslenmesi sonucunda çıkış akımında 0,00022 mol CO kalmıştır. CO dönüşümü aşağıda verildiği gibi hesaplanmıştır.

$$X_{CO} = \frac{1 - 0,00022}{1} = 0,99978$$