

**BİYOKÜTLENİN SÜPERKRİTİK SU ORTAMINDA
GAZLAŞTIRILMASIYLA HİDROJEN ÜRETİMİ
VE TERMODİNAMİK MODELLENMESİ**

Elif DEMİREL
Doktora Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Mayıs-2015

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1003F137**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Elif Demirel'in "Biyokütlenin Süperkritik Su Ortamında Gazlaştırılmasıyla Hidrojen Üretimi ve Termodinamik Modellenmesi" başlıklı **Kimya Mühendisliği Anabilim** Dalındaki, Doktora Tezi **24.04.2015** 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. CAN ERKEY
Üye :	Prof. Dr. ENDER SUVACI
Üye :	Prof. Dr. SÜLEYMAN KAYTAKOĞLU
Üye :	Prof. Dr. SEVGİ ŞENSÖZ

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

BİYOKÜTLENİN SÜPERKRİTİK SU ORTAMINDA GAZLAŞTIRILMASIYLA HİDROJEN ÜRETİMİ VE TERMODİNAMİK MODELLENMESİ

Elif DEMİREL

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof.Dr. Nezihe AYAS

2015, 229 sayfa

Bu çalışmada, meyve suyu fabrikasının atığı olan meyve posasının süperkritik su ortamında gazlaştırılması (SKSG) ile hidrojen üretimi için en uygun reaksiyon parametreleri deneysel ve sayısal olarak araştırılmıştır. Reaksiyon parametrelerinden sıcaklık (400-600°C), süre (0-180 dk), biyokütle:su oranı (%2,5-10,0), katalizör oranı (%0-70) ve tipinin (KOH, K₂CO₃ ve Ru/C) elde edilen gaz, sıvı ve katı ürünlerin miktar ve bileşimine olan etkileri belirlenmiştir. Ayrıca, SKSG süreci için bir termodinamik model önerilmiş olup farklı sıcaklık ve biyokütle oranları için elde edilen sayısal sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırılarak model doğrulanmıştır.

Sıcaklık arttıkça gazlaştırma etkinliği ve gaz ürün içerisindeki H₂ miktarının arttığı, biyokütle oranı ile önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir. 600°C, 30 dk reaksiyon süresi, %2,5 biyokütle oranı ve %10 KOH varlığında elde edilen H₂ miktarı 32,1 mol/kg biyokütle; 600°C, 60 dk reaksiyon süresi, %2,5 biyokütle oranı ve %20 K₂CO₃ oranında elde edilen H₂ miktarı 29,4 mol/kg biyokütle ve 600°C, 30 dk, reaksiyon süresi, %2,5 biyokütle oranı ve %30 Ru/C varlığında elde edilen H₂ miktarı ise 54,8 mol/kg biyokütle olarak belirlenmiştir. Maksimum gaz ürün verimi (%150,8), karbon gazlaştırma etkinliği (%88,1) ve hidrojen gazlaştırma etkinliğine (%213,5) Ru/C katalizörü varlığında ulaşılmıştır.

Termodinamik model ile elde edilen sayısal sonuçlarda dengedeki temel bileşenler H₂, CO₂, CH₄ ve CO olarak tespit edilmiş olup model sonuçlarının deneysel sonuçlarla uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, meyve posası, gazlaştırma, süperkritik su, hidrojen

ABSTRACT

PhD Dissertation

HYDROGEN PRODUCTION FROM SUPERCRITICAL WATER GASIFICATION OF BIOMASS AND THERMODYNAMIC MODELING

Elif DEMİREL

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program**

Supervisor: Prof.Dr. Nezihe AYAS

2015, 229 pages

In this study, suitable reaction parameters were investigated for hydrogen production by supercritical water gasification (SCWG) of fruit pulp, which is a by-product of a fruit juice factory. For that purpose, the effects of reaction parameters such as temperature (400-600°C), time (0-180 min), biomass:water ratio (2.5-10.0%), catalyst ratio (0-70%) and type (KOH, K₂CO₃ ve Ru/C) on the yields of gas, liquid and solid products as well as their compositions were determined. Furthermore, a thermodynamic model was proposed for SCWG and the numerical results were validated with the experimental data for varying temperature and biomass ratio.

Gasification efficiency and H₂ amount in the gas mixture increased with temperature and decreased considerably with increasing biomass ratio. H₂ amount was determined as 32.1 mol/kg biomass at 600°C, 30 min. reaction time, 2.5% biomass ratio and 10% KOH while it was 29.4 mol/kg biomass at 600°C, 60 min. reaction time, 2.5% biomass ratio and 20% K₂CO₃ and it was found to be 54.8 mol/kg biomass at 600°C, 30 min., reaction time, 2.5% biomass ratio and 30% Ru/C. Maximum gas product yield (150.8%), carbon gasification efficiency (88.1%) and hydrogen gasification efficiency (213.5%) were reached in the case of Ru/C.

According to the thermodynamic model, the main gas compounds found in equilibrium condition was determined as H₂, CO₂, CH₄ and CO. The numerical results of the model reasonably agree with the experimental data.

Keywords: Biomass, fruit pulp, gasification, supercritical water, hydrogen

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım boyunca bana her konuda destek olan, yol gösteren, bilgi ve hoşgörüsünü hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam sayın Prof.Dr. Nezihe AYAS'a,

Tez aşamasında fikirleriyle katkıda bulunan tez izleme komitemdeki değerli hocalarım sayın Prof.Dr. Ender SUVACI ve sayın Prof.Dr. Can ERKEY'e,

Verdikleri proje desteğiyle bu tez çalışmasının gerçekleşebilmesine olanak sağlayan Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı'na (Proje No: 1003F137),

Elementel analizlerinde yardımcı olan sayın hocam Doç.Dr. Müfide BANAR'a, XRD ve SEM analizlerini gerçekleştiren Merve YURDAKUL'a,

Deneysel çalışmalarım boyunca birlikte çalıştığımız ve her koşulda bana destek olan arkadaşım Özlem YILMAZ'a,

Beni büyütüp bu günlere gelmemi sağlayan, üzerimde çok emeği olan, bana her zaman güç veren canım anne ve babama ve kardeşlerime,

Çalışmalarım süresince her konuda koşulsuzca destek olan annem Sabriye DEMİREL'e,

Tanıdığım ilk günden beri iyi ve kötü zamanlarımda hep yanımda olan, sevgi, anlayış, sabır gösteren ve manevi desteğiyle beni her zaman kuvvetlendiren sevgili eşim Ender DEMİREL'e,

Doktoraya yeni başladığım dönemde hayatıma giren, zorlu ve emek isteyen bu yolda bana güç veren ve küçücük yüreğiyle destek olup beni her zaman anlayan hayatımın anlamı canım kızım Ceren'e,

İsimlerini tek tek burada sayamayacağım kadar çok, hepsi de birbirinden değerli olan hocalarıma, arkadaşlarıma ve yakınlarıma,

Sonsuz minnet ve şükran duygularıyla teşekkür ediyorum.

Elif DEMİREL

Mayıs 2015

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. ENERJİ	4
2.1. Dünyada Enerji	6
2.2. Türkiye’de Enerji.....	9
2.3. Biyokütle ve Biyokütle Enerjisi	13
2.3.1. Biyokütlenin Temel Bileşenleri	15
2.3.1.1 Selüloz	16
2.3.1.2 Lignin.....	16
2.3.1.3 Hemiselüloz	17
2.3.1.4 Ekstraktifler	18
2.3.1.5 Kül	18
2.3.2. Biyokütle Kaynakları	19
2.3.2.1 Orman kökenli biyokütle kaynakları	19
2.3.2.2 Tarımsal biyokütle kaynakları	19

2.3.2.3 Enerji bitkileri	19
2.3.2.4 Endüstriyel atık kaynaklı biyokütle kaynakları	20
2.4. Biyokütleyle Uygulanan Dönüşüm Yöntemleri	21
2.4.1. Yanma	22
2.4.2. Termokimyasal Yöntemler	22
2.4.2.1 Piroliz.....	23
2.4.2.2 Gazlaştırma	24
2.4.2.3 Sıvılaştırma	25
2.4.3. Biyolojik Yöntemler	25
2.4.4. Kimyasal Tarım Prosesleri.....	26
3. HİDROJEN.....	27
3.1. Hidrojen Enerjisi.....	27
3.2. Hidrojenin Özellikleri.....	29
3.3. Hidrojen Üretim Yöntemleri	31
3.3.1. Fosil Kaynaklı Yakıtlardan Hidrojen Üretimi.....	32
3.3.1.1 Kömürün gazlaştırılması.....	33
3.3.1.2 Buhar reforming.....	33
3.3.2. Suyun Ayrıştırılmasıyla Hidrojen Üretimi.....	34
3.3.2.1 Elektroliz.....	34
3.3.2.2 Fotoliz	35
3.3.2.3 Isıl ayrışma.....	36
3.3.3. Biyokütleden Termokimyasal Yöntemlerle Hidrojen Üretimi	36
3.3.3.1 Piroliz.....	37
3.3.3.2 Gazlaştırma	38
3.3.3.3 Hidrotermal gazlaştırma	39
3.3.4. Biyokütleden Biyolojik Yöntemlerle Hidrojen Üretimi	39
3.3.4.1 Karanlıkta fermantasyon.....	40

3.3.4.2 Fotofermantasyon	40
3.4. Hidrojenin Kullanım Alanları.....	40
3.5. Hidrojen Enerjisinin Avantaj ve Dezavantajları	41
3.5.1. Avantajları.....	41
3.5.2. Dezavantajları	42
3.5.2.1 Hidrojenin depolanması.....	42
4. SÜPERKRİTİK SU İLE GAZLAŞTIRMA.....	44
4.1. Süperkritik Su ve Özellikleri	45
4.2. Kimyasal Reaksiyonlar ve İz yolu.....	49
4.2.1. Biyokütlenin Süperkritik Suda Gazlaştırılması.....	55
4.2.2. Selüloz Molekülünün Süperkritik Suda Gazlaştırılması.....	56
4.2.3. Lignin Molekülünün Süperkritik Suda Gazlaştırılması	57
4.2.4. Hemiselüloz Molekülünün Süperkritik Suda Gazlaştırılması.....	58
4.2.5. Glikoz Molekülünün Süperkritik Suda Gazlaştırılması	58
4.3. Reaksiyona Etki Eden Parametreler	59
4.3.1. Sıcaklık.....	59
4.3.2. Basınç.....	60
4.3.3. Biyokütle Çeşidi.....	61
4.3.4. Biyokütle Oranı	62
4.3.5. Reaksiyon Süresi.....	62
4.3.6. Katalizör.....	63
4.3.6.1 KOH.....	65
4.3.6.2 K ₂ CO ₃	66
4.3.6.3 Ru/C.....	67
4.3.7. Oksitleyici Eklenmesi	71
4.4. SKSG Avantaj ve Dezavantajları	71
4.5. SKSG Sürecinin Termodinamik Modellenmesi.....	73
4.5.1. Stokiyometrik Model Yaklaşımı.....	75

4.5.2. Stokiyometrik Olmayan Model Yaklaşımı	76
4.6. Literatür Taraması	77
5. MATERYAL VE YÖNTEM	87
5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Biyokütle, Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	87
5.1.1. Materyal	87
5.1.2. Kimyasal Maddeler	87
5.1.3. Kullanılan Cihazlar	88
5.2. Deneysel Yöntem	88
5.2.1. Meyve Posasının (Biyokütlenin) Özellikleri.....	89
5.2.1.1 Ekstre edilebilen bileşen miktarının belirlenmesi.....	89
5.2.1.2 Hemiselüloz miktar tayini.....	90
5.2.1.3 Lignin miktar tayini	90
5.2.1.4 Selüloz miktar tayini.....	90
5.2.1.5 Ağır metal içeriği.....	91
5.2.2. Meyve Posasının Süperkritik Su ile Gazlaştırılması.....	91
5.2.3. Gaz Ürün Analizi	96
5.2.4. Sıvı Ürün Analizi	98
5.2.5. Katı Ürünün Karakterizasyonu	99
5.3. Termodinamik Modelleme	99
5.3.1. Stokiyometrik Yaklaşımla Termodinamik Modelleme.....	100
5.3.2. Stokiyometrik Olmayan Yaklaşımla Termodinamik Modelleme.....	103
6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN BULGULAR.....	109
6.1. Biyokütlenin Özellikleri	109
6.1.1. Elementel Analiz.....	109
6.1.2. Lignin, Selüloz ve Hemiselüloz Miktar Tayini.....	110
6.1.3. Ağır Metal İçeriği.....	110

6.2. Meyve Posasının Süperkritik Su ile Gazlaştırılması	111
6.2.1. KOH Katalizörü Varlığında Gazlaştırma Sonuçları	111
6.2.1.1 KOH varlığında sıcaklığın etkisi	111
6.2.1.2 KOH varlığında sürenin etkisi	117
6.2.1.3 KOH varlığında biyokütle oranının etkisi	122
6.2.1.4 KOH oranının etkisi.....	126
6.2.1.5 KOH varlığında elde edilen sıvı ürünün analizi	128
6.2.1.6 KOH varlığında elde edilen katı ürünün analizi	135
6.2.2. K ₂ CO ₃ Katalizörü Varlığında Gazlaştırma Sonuçları	137
6.2.2.1 K ₂ CO ₃ varlığında sıcaklığın etkisi.....	137
6.2.2.2 K ₂ CO ₃ varlığında sürenin etkisi.....	139
6.2.2.3 K ₂ CO ₃ varlığında biyokütle oranının etkisi	142
6.2.2.4 K ₂ CO ₃ oranının etkisi	145
6.2.2.5 K ₂ CO ₃ varlığında elde edilen sıvı ürünün analizi.....	150
6.2.3. Ru/C Katalizörü Varlığında Gazlaştırma Sonuçları.....	154
6.2.3.1 Ru/C varlığında sıcaklığın etkisi.....	155
6.2.3.2 Ru/C varlığında sürenin etkisi	158
6.2.3.3 Ru/C varlığında biyokütle oranının etkisi.....	161
6.2.3.4 Ru/C oranının etkisi	164
6.2.3.5 Ru/C varlığında elde edilen sıvı ürünün analizi.....	167
6.2.3.6 Ru/C varlığında elde edilen katı ürünün analizi	171
6.2.4. Gazlaştırmada Karbon Denkliği.....	173
6.3. Termodinamik Model Sonuçları.....	177
6.3.1. Su-Gaz Yer Değiştirme Reaksiyonu	177
6.3.1.1 Stokiyometrik model.....	177
6.3.1.2 Stokiyometrik olmayan model.....	181
6.3.1.3 CO dönüşümünün belirlenmesi	182

6.3.1.4 Hidrojen veriminin hesaplanması	184
6.3.2. Biyokütlenin SKSG’da Termodinamik Modelin Deneysel Sonuçlarla Kıyaslanması	188
6.3.2.1 Sıcaklığın etkisi.....	188
6.3.2.2 Biyokütle oranının etkisi.....	194
7. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	196
KAYNAKLAR	202
Ek-1 SGYD Reaksiyonu için Stokiyometrik Modelin Matlab Programı.....	222
Ek-2 SGYD Reaksiyonu için Stokiyometrik Olmayan Modelin Matlab Programı	224
Ek-3 SKSG Süreci için Stokiyometrik Olmayan Modelin Matlab Programı	226

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması.....	5
2.2. 1990, 2012 ve 2030 (tahmini) yıllarında dünyadaki enerji tüketiminin kaynaklara göre dağılımı	7
2.3. Türkiye’de yıllara göre enerji tüketim ve üretim miktarları	10
2.4. 2013 yılında Türkiye’de enerji tüketiminin kaynaklar bazında dağılımı.....	11
2.5. 2013 yılındaki mevcut santrallerin kaynak bazında dağılımı	12
2.6. Biyokütle enerji çevrimi.....	14
2.7. Selüloz molekülünün kimyasal yapısı.....	16
2.8. Lignin molekülünün temel bileşenlerinin kimyasal yapısı	17
2.9. Hemiselüloz molekülünün temel bileşenlerinin kimyasal yapısı.....	18
2.10. Islak biyokütleyle uygulanan dönüşüm yöntemleri	22
2.11. Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm süreçleri ve elde edilen son ürünler	23
3.1. Hidrojen enerjisi sistemi	28
3.2. Hidrojen üretim yöntemleri.....	31
3.3. Hidrojen üretiminde kullanılan kaynaklar	32
3.4. Suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi için kavramsal bir enerji sistemi	35
3.5. Biyokütleden hidrojen üretimi için uygulanan farklı gazlaştırma teknolojileri	38
3.6. Hidrojenin kullanıldığı sektörler	41
4.1. Süperkritik su ile gazlaştırmada oluşan temel ürünler	45
4.2. Su için faz diyagramı	46
4.3. Biyokütlenin gazlaştırılmasıyla oluşan temel reaksiyon iz yolu.....	56
4.4. Selülozun gazlaştırılması sırasında gerçekleşen iz yolu	57
4.5. Organik moleküllerin SKSG ile homojen ve heterojen katalizörler varlığında verilen izyolu	64
5.1. Gazlaştırma sisteminin şematik olarak gösterimi	91
5.2. Reaktörün ısınması sırasında sıcaklık ve basıncın artış süresi.....	93
5.3. Deneysel çalışma akış şeması	94
5.4. µGC’nin şematik gösterimi	96
5.5. Sistemin şematik olarak gösterimi	100
6.1. 60 dk, %5 biyokütle oranı ve %5 KOH oranında sıcaklığın ürün verimine etkisi.....	111

6.2. 60 dk, %5 biyokütle oranı ve %5 KOH oranında gaz bileşen miktarlarının sıcaklıkla değişimi	113
6.3. 60 dk, %5 biyokütle oranı ve %5 KOH oranında gazlaştırma etkinliğinin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi	114
6.4. 120 dk, %5 biyokütle oranı ve %5 KOH oranında sıcaklığın ürün verimine etkisi.....	115
6.5. 120 dk, %5 biyokütle oranı ve %5 KOH oranında gaz bileşen miktarının sıcaklıkla değişimi	116
6.6. 120 dk, %5 biyokütle oranı ve %5 KOH oranında gazlaştırma etkinliğinin sıcaklıkla değişimi	117
6.7. %5 biyokütle oranı ve %30 KOH oranında ürün verimlerinin reaksiyon süresi ile değişimi (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C.....	118
6.8. %5 biyokütle oranı ve %30 KOH oranında gaz bileşen miktarının reaksiyon süresi ile değişimi (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C.....	120
6.9. %5 biyokütle oranı ve %30 KOH oranında gazlaştırma etkinliğinin reaksiyon süresi ile değişimi (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C.....	121
6.10. 600°C, 60 dk ve %30 KOH oranında biyokütle oranının ürün verimine etkisi.....	122
6.11. 600°C, 60 dk ve %30 KOH oranında gaz bileşen miktarının biyokütle oranıyla değişimi	123
6.12. 600°C, 60 dk ve %30 KOH oranında gazlaştırma etkinliğinin biyokütle oranıyla değişimi	124
6.13. 600°C, %2,5 biyokütle ve %30 KOH oranında gaz bileşen miktarının süreyle değişimi	125
6.14. 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında KOH oranının ürün verimine etkisi.....	126
6.15. 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında gaz bileşen miktarlarının KOH oranı ile değişimi	127
6.16. 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında gazlaştırma etkinliğinin KOH oranı ile değişimi	128
6.17. 400°C reaksiyon sıcaklığında elde edilen katı ürünün XRD deseni	136
6.18. 600°C reaksiyon sıcaklığında elde edilen katı ürünün XRD deseni	136
6.19. 60 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 K ₂ CO ₃ oranında sıcaklığın ürün verimine etkisi	137
6.20. 60 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 K ₂ CO ₃ oranında gaz bileşen miktarlarının sıcaklıkla değişimi	138
6.21. 60 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 K ₂ CO ₃ oranında gazlaştırma etkinliğinin sıcaklıkla değişimi.....	139

6.22. 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 K ₂ CO ₃ oranında ürün veriminin reaksiyon süresiyle değişimi.....	140
6.23. 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 K ₂ CO ₃ oranında gaz bileşen miktarlarının reaksiyon süresi ile değişimi.....	141
6.24. 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 K ₂ CO ₃ oranında gazlaştırma etkinliğinin reaksiyon süresi ile değişimi	142
6.25. 600°C, 60 dk ve %30 K ₂ CO ₃ oranında ürün veriminin biyokütle oranıyla değişimi.....	143
6.26. 600°C, 60 dk ve %30 K ₂ CO ₃ oranında gaz bileşen miktarlarının biyokütle oranıyla değişimi	144
6.27. 600°C, 60 dk ve %30 K ₂ CO ₃ oranında gazlaştırma etkinliğinin biyokütle oranıyla değişimi	144
6.28. 600°C, 60 dk ve %2,5 biyokütle oranında ürün veriminin K ₂ CO ₃ oranıyla değişimi.....	145
6.29. 600°C, 60 dk ve %2,5 biyokütle oranında gaz bileşen miktarlarının K ₂ CO ₃ oranıyla değişimi	146
6.30. 600°C, 60 dk ve %2,5 biyokütle oranında gazlaştırma etkinliğinin K ₂ CO ₃ oranıyla değişimi	147
6.31. 400°C, 60 dk ve %2,5 biyokütle oranında K ₂ CO ₃ oranının ürün verimine etkisi.....	148
6.32. 400°C, 60 dk ve %2,5 biyokütle oranında gaz bileşen miktarlarının K ₂ CO ₃ oranıyla değişimi	149
6.33. 400°C, 60 dk ve %2,5 biyokütle oranında gazlaştırma etkinliğinin K ₂ CO ₃ oranıyla değişimi	150
6.34. 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %40 Ru/C oranında ürün veriminin sıcaklıkla değişimi	155
6.35. 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %40 Ru/C oranında gaz bileşen miktarlarının sıcaklıkla değişimi	156
6.36. 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %40 Ru/C oranında gazlaştırma etkinliğinin sıcaklıkla değişimi	158
6.37. 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %40 Ru/C oranında ürün veriminin süreyle değişimi.....	159
6.38. 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %40 Ru/C oranında gaz bileşen miktarlarının reaksiyon süresiyle değişimi.....	160
6.39. 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %40 Ru/C oranında gazlaştırma etkinliğinin reaksiyon süresiyle değişimi	161
6.40. 600°C, 30 dk ve %40 Ru/C oranında ürün veriminin biyokütle oranıyla değişimi.....	161
6.41. 600°C, 30 dk ve %30 Ru/C oranında gaz bileşen miktarlarının biyokütle oranıyla değişimi	163

6.42. 600°C, 30 dk ve %30 Ru/C oranında gazlaştırma etkinliğinin biyokütle oranıyla değişimi	164
6.43. 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında ürün veriminin Ru/C oranıyla değişimi.....	165
6.44. 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında gaz bileşen miktarının Ru/C oranıyla değişimi	166
6.45. 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında gazlaştırma etkinliğinin Ru/C oranıyla değişimi	167
6.46. Kullanılmamış Ru/C katalizörünün ve 600°C reaksiyon sıcaklığında elde edilen katı ürünün XRD deseni.....	171
6.47. (a) Kullanılmamış Ru/C (b) Reaksiyon sonucunda elde edilen katı ürünün SEM görüntüsü	172
6.48. Denge mol kesirlerinin basınçla değişimi	178
6.49. Fugacity katsayısının basınçla değişimi	178
6.50. (a) Gibbs serbest enerjisi ve (b) Denge sabitinin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi ve literatürle karşılaştırılması.....	179
6.51. Reaksiyon ürünlerinin denge mol kesrinin sıcaklıkla değişimi (a) 1:1 CO:H ₂ O (b) 1:2 CO:H ₂ O.....	180
6.52. Stokiyometrik ve stokiyometrik olmayan model sonucunda elde edilen dengedeki mol kesirlerinin sıcaklıkla değişimi (MO=1:1 CO:H ₂ O) (a) CO'in mol kesri (b) H ₂ O'nun mol kesri (c) CO ₂ 'in mol kesri (d) H ₂ 'in mol kesri	181
6.53. Farklı CO:H ₂ O molar oranlarında CO denge dönüşümünün sıcaklıkla değişimi.....	183
6.54. CO dönüşümünün literatür ile karşılaştırılması (a) MO= 1:2 (b) MO= 1:4 (c) MO= 1:8.....	184
6.55. Sabit sıcaklıkta hidrojen veriminin molar oranla değişimi (nokta ile gösterilen veriler program sonuçlarına, çizgi ile gösterilenler ise en uygun eğriye aittir)	185
6.56. Denklem (6.8)'den hesaplanan H ₂ veriminin literatürle karşılaştırılması (a) MO= 1:2 (b) MO= 1:4 (c) MO= 1:8.....	187
6.57. Temel gaz bileşenlerin denge mol kesirlerinin sıcaklıkla değişimi (Deneysel ve termodinamik modelin karşılaştırılması, biyokütle oranı: %5, katalizör: KOH)	189
6.58. 500°C sabit sıcaklıkta denge mol kesirlerinin biyokütle oranı ile değişimi	191
6.59. 800°C sabit sıcaklıkta denge mol kesirlerinin biyokütle oranı ile değişimi	191
6.60. Temel gaz bileşenlerin denge mol kesirlerinin sıcaklıkla değişimi (Deneysel ve termodinamik modelin karşılaştırılması, biyokütle oranı: %2,5, katalizör: Ru/C)	193

6.61. Temel gaz bileşenlerin denge mol kesirlerinin biyokütle oranı değişimi (Deneysel ve termodinamik modelin karşılaştırılması, sıcaklık: 600°C, katalizör: KOH)	194
6.62. Temel gaz bileşenlerin dengedeki mol kesirlerinin biyokütle oranı değişimi (Deneysel ve termodinamik modelin karşılaştırılması, sıcaklık: 600°C, katalizör: Ru/C)	195
7.1. Katalizörlerin karşılaştırılması	196

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Yıllara göre dünya enerji tüketimi	6
2.2. Ülkelere göre dünya birincil enerji tüketimi	8
2.3. Ülkelerin 2011 yılı biyoyakıt üretim miktarları	9
2.4. Türkiye'nin yıllık biyokütle enerjisi potansiyeli.....	13
2.5. Ülkemizde yıllara göre sebze ve meyve suyu fabrikaları atık miktarı.....	20
3.1. Hidrojenin bazı fiziksel özellikleri.....	30
3.2. Hidrojenin diğer yakıtlarla karşılaştırılması.....	31
3.3. Hidrojen üretimi için kullanılan bazı biyokütle çeşitleri ve dönüşüm teknolojileri.....	37
4.1. Su ile süperkritik suyun fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması	47
4.2. Çeşitli maddelerin maksimum teorik hidrojen gazı verimleri.....	51
4.3. KOH ve K ₂ CO ₃ katalizörlerinin kullanıldığı literatür çalışmalarının özeti	69
4.4. Ru/C katalizörünün kullanıldığı literatür çalışmalarının özeti.....	70
5.1. Meyve posasının fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan yöntem ve kaynaklar.....	89
5.2. Gaz ürün karışımındaki bileşenlerin dönüşüm faktörleri.....	92
5.3. Deneysel çalışma koşulları.....	95
5.4. µGC analiz koşulları	97
5.5. GC/MS analiz koşulları.....	98
5.6. Modelde kullanılan bileşenlerin 25°C ve 1 atm'deki molar entalpi, entropi değerleri ve sıcaklığa bağlı özgül ısı kapasiteleri	105
5.7. Modelde kullanılan bileşenlerin kritik özellikleri	106
6.1. Meyve posasının fiziksel özellikleri.....	109
6.2. Meyve posasının elementel analiz sonucu	109
6.3. Meyve posasının kimyasal bileşimi	110
6.4. Meyve posasının ağır metal içeriği	110
6.5. 60 dk, %5 biyokütle oranı ve %5 KOH oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin sıcaklıkla değişimi	112
6.6. 120 dk, %5 biyokütle oranı ve %5 KOH oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin sıcaklıkla değişimi	115
6.7. 400°C sıcaklıkta gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin süreyle değişimi	119

6.8. 500°C sıcaklıkta gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin süreyle değişimi	119
6.9. 600°C sıcaklıkta gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin süreyle değişimi	119
6.10. 600°C, 60 dk ve %30 KOH oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin biyokütle oranıyla değişimi	123
6.11. 600°C, %2,5 biyokütle ve %30 KOH oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin süreyle değişimi	125
6.12. 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin KOH oranıyla değişimi	127
6.13. Suda çözünen sıvı ürün bileşimine sıcaklığın etkisi (süre: 60 dk, biyokütle oranı: %5, KOH oranı: %30)	129
6.14. Suda çözünen sıvı ürün bileşimine sıcaklığın etkisi (süre: 120 dk, biyokütle oranı: %5, KOH oranı: %30)	131
6.15. DCM’de çözünen sıvı ürün bileşimine sıcaklığın etkisi (süre: 60 dk, biyokütle oranı: %5, KOH oranı: %30)	133
6.16. DCM’de çözünen sıvı ürün bileşimine sıcaklığın etkisi (süre: 120 dk, biyokütle oranı: %5, KOH oranı: %30)	134
6.17. 60 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 K ₂ CO ₃ oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin sıcaklıkla değişimi	138
6.18. 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 K ₂ CO ₃ oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin süresiyle değişimi	140
6.19. 600°C, 60 dk ve %30 K ₂ CO ₃ oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin biyokütle oranıyla değişimi	143
6.20. 600°C, 60 dk ve %2,5 biyokütle oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin K ₂ CO ₃ oranıyla değişimi	146
6.21. 400°C, 60 dk ve %2,5 biyokütle oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin K ₂ CO ₃ oranıyla değişimi	148
6.22. Suda çözünen sıvı ürün bileşimine sıcaklığın etkisi (süre: 60 dk, biyokütle oranı: %2,5, K ₂ CO ₃ oranı: %30)	151
6.23. DCM’de çözünen sıvı ürün bileşimine sıcaklığın etkisi (süre: 60 dk, biyokütle oranı: %2,5, K ₂ CO ₃ oranı: %30)	153
6.24. 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %40 Ru/C oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin sıcaklıkla değişimi	156
6.25. 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %40 Ru/C oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin süreyle değişimi	159
6.26. 600°C, 30 dk ve %30 Ru/C oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin biyokütle oranıyla değişimi	162
6.27. 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin Ru/C oranıyla değişimi	165

6.28. Suda çözünen sıvı ürün bileşiminin reaksiyon sıcaklığıyla değişimi (süre: 30 dk, biyokütle oranı: %2,5, Ru/C oranı: %30)	168
6.29. DCM’de çözünen sıvı ürün bileşiminin reaksiyon sıcaklığıyla değişimi (süre: 30 dk, biyokütle oranı: %2,5, Ru/C oranı: %30)	169
6.30. Karbon denklığı (biyokütle oranı: %2,5)	175
6.31. Ürün verimleri ve karbon denklığıne bağlı olarak hesaplanan üst ısı değerleri (biyokütle oranı :%2,5).....	176
6.32. Denklem (6.9)’daki polinomun a, b ve c katsayıları.....	186
7.1. Katalizör tipine bağlı olarak en iyi koşuldaki ürün verimleri	197
7.2. Farklı katalizörler varlığında elde edilen maksimum hidrojen miktarının literatürde kesikli reaktörlerde yapılmış çalışmalarla karşılaştırılması	200

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SKSG	: Süperkritik su ile gazlaştırma
SGYD	: Su-gaz yer değiştirme
BR	: Buhar reforming
μ GC	: Mikro Gaz Kromatografisi
GC/MS	: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi
XRD	: X-Işını Kırınım Spektroskopisi
KOH	: Potasyum hidroksit
K_2CO_3	: Potasyum karbonat
OKH	: Ortalama Karesel Hata
HHV	: Üst ısıl değer (MJ/kg)
5-HMF	: Hidroksimetil furfural
DCM	: Diklorometan
GE	: Gazlaştırma etkinliği (% , a/a)
CGE	: Karbon gazlaştırma etkinliği (% , mol/mol)
HGE	: Hidrojen gazlaştırma etkinliği (% , mol/mol)
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbon
HAH	: Heterosiklik aromatik hidrokarbon
HES	: Hidrolik enerji santrali
RES	: Rüzgar enerjisi santrali
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
EJ	: Egzajoule
s	: saniye
dk	: dakika
TCD	: Isıl iletkenlik dedektörü
PR-EoS	: Peng Robinson Hal Denklemi
MTEP	: Milyon ton eşdeğer petrol
Mton	: Milyon ton
TNT	: Trinitrotoluen
BS	: Bileşen sayısı
Ru/C	: Rutenyum karbon

- V_g : Gerçek gaz hacmi (cm^3)
 DF_k : Gaz karışımının dönüşüm faktörü
 C_i : Gaz karışımındaki i bileşenin Mikro Gaz Kromatografi cihazı ile belirlenen mol kesri
 $V_{A\ddot{O}}$: Akış ölçerle ölçülen gaz hacmi (cm^3)
 n_g : Gazın toplam mol sayısı (mol)
 R : Universal gaz sabiti
 $m_{\text{biyokütle}}$: Biyokütledeki katı madde miktarı (g, susuz ve külsüz bazda)
 $n_{g,\text{CO}}$: Reaktöre beslenen CO'nun mol sayısı (mol)
 $n_{g,\text{H}_2\text{O}}$: Reaktöre beslenen H_2O 'nun mol sayısı (mol)
 n_{g,H_2} : Reaktöre beslenen H_2 'nin mol sayısı (mol)
 n_{g,CO_2} : Reaktöre beslenen CO_2 'nin mol sayısı (mol)
 P_{atm} : Atmosfer basıncı (atm)
 T : Sıcaklık (K)
 P : Reaksiyon basıncı (Pa)
 T^{ref} : Referans sıcaklık (K)
 $V_{k,i}$: i bileşenin kritik hacmi (m^3/mol)
 $T_{k,i}$: i bileşenin kritik sıcaklığı (K)
 $P_{k,i}$: i bileşenin kritik basıncı (Pa)
 $\rho_{k,i}$: i bileşenin kritik yoğunluğu (kg/m^3)
 pK_w : İyonlaşma sabiti
 μ : Viskozite (mPa.s)
 ω : Asentrik faktör
 P^0 : Atmosfer basıncı (Pa)
 Z : Sıkıştırılabilirlik faktörü
 ζ : Reaksiyon derecesi
 ϵ : Dielektrik sabiti
 ϕ_i : i bileşenin kısmi fugasite katsayısı
 y_i : i bileşenin mol kesri
 v_i : i bileşenin stokiyometrik katsayısı
 K : Denge sabiti
 ΔG^0 : Reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi (J/mol)

- ΔH^0 : Reaksiyon sıcaklığındaki molar entalpi değişimi (J/mol)
- ΔS^0 : Reaksiyon sıcaklığındaki molar entropi değişimi (J/mol)
- G : Sistemin reaksiyon sıcaklığındaki Gibbs serbest enerjisi (J)
- μ_i : i bileşenin reaksiyon sıcaklığı ve basıncındaki kimyasal potansiyeli (J)
- $\mu_{0,i}$: i bileşenin reaksiyon sıcaklığı ve atmosferik basıncındaki kimyasal potansiyeli (J)
- n_i : i bileşenin dengedeki mol sayısı (mol)
- f_i : i bileşenin karışımdaki kısmi fugasitesi (Pa)
- $f_{0,i}$: i bileşenin saf haldeki fugasitesi
- $C_{p,i}$: Karışımdaki i bileşenin ısı kapasitesi (J/mol K)
- $\Delta H_{f,i}^0$: i bileşenin referans sıcaklık ve atmosferik basıncındaki molar oluşum entalpisi (J/mol)
- $\Delta S_{f,i}^0$: i bileşenin referans sıcaklık ve atmosferik basıncındaki molar oluşum entropisi (J/mol K)
- Y_{H_2} : Hidrojen verimi (%)
- MO : CO:H₂O molar oranı
- X_{CO} : CO dönüşümü (%)

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Enerji sıkıntısı ve çevre kirliliği gelecekteki en önemli iki sorundur. Dünya nüfusunun ve yaşam standardının artmasına bağlı olarak enerji talebi de önemli ölçüde artmaktadır (Zhang 2008). Dünyadaki enerji talebinin giderek artmasından dolayı petrol ve doğalgaz gibi fosil kökenli kaynakların önümüzdeki yıllarda tükenecek olması açıkça görünen bir gerçektir (Maraş 2005). Dünya petrol rezervlerine yaklaşık olarak 40, doğalgaz rezervlerine 60, kömür rezervlerine ise 250 yıldan fazla ömür biçilememektedir. Dünyadaki enerji ihtiyacının büyük bölümü kömür, doğal gaz ve petrolden karşılanmasına rağmen, yenilenemeyen bir enerji kaynağı olan fosil yakıtların kullanımının tükenmesi ile beraber yeni ve alternatif enerji kaynaklarına olan arayış devam etmektedir. Ayrıca bu tip yakıtların yanması sonucunda atmosfere verilen SO_x , NO_x ve toz gibi kirlenici emisyonlarla beraber çoğunlukla termo-elektrik güç santrallerinden veya genel olarak yanma sonucunda atmosfere salınan CO_2 küresel ısınmaya neden olmaktadır (Zhang 2008; Castello ve Fiori 2011).

Bu sebeplerden dolayı, klasik enerji kaynaklarına ek olarak yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları olarak isimlendirilen güneş, nükleer, rüzgâr, hidroelektrik, jeotermal, hidrojen, biyokütle ve dalga gibi enerji kaynakları üzerine araştırmalar yapılmakta ve yeni uygulamalar geliştirilmektedir (Maraş 2005).

Biyokütle, hidroelektrik, rüzgâr, güneş (termal ve fotovoltaik), jeotermal ve hidrojen gibi alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarının enerji üretimindeki payı gün geçtikçe artmaktadır. 2040 yılında, dünya enerji ihtiyacının yaklaşık %50'sinin yenilenebilir kaynaklardan elde edileceği ve dünya elektrik tüketiminin %80'den fazlasının da yenilenebilir kaynaklardan sağlanacağı tahmin edilmektedir. Biyokütle, yenilenebilir enerji kaynakları arasında dikkat çeken temiz bir alternatif enerji kaynağı olup doğasında kimyasal enerji içeren fosil olmayan tüm organik maddelere verilen isimdir (EREC 2006). Temel olarak kullanılan biyokütle çeşitleri, tarımsal ekinler ve atık yan ürünleri, odun ve odun atıkları gibi ligno-selülozik ürünler, gıda endüstrisi atıkları, suda yaşayan bitkiler ve algler olarak sınıflandırılabilir (Barbir ve Ulgiati 2008). Biyokütle enerjisi ile

günümüzde dünya enerji ihtiyacının %10-14'ü karşılanmaktadır. Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi termokimyasal veya biyokimyasal/biyolojik proseslerle gerçekleştirilmektedir (Lu ve ark. 2006). Bu yöntemler; doğrudan yanma, piroliz, gazlaştırma, sıvılaştırma, süperkritik akışkan ekstraksiyonu, anaerobik parçalama, fermantasyon, asit hidrolizi, enzim hidrolizi ve esterifikasyon olarak gruplandırılır (Balat 2005). Termokimyasal dönüşüm süreçlerinden biri olan gazlaştırma, biyokütlenin temiz gaz ürüne dönüştürülebilmesi için etkin bir yöntem olduğundan son dönemlerde oldukça ilgi görmektedir (Feng ve ark. 2004). Gazlaştırma, biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda hava, O₂ ya da buhar varlığında gaz ürünlere dönüştürülmesidir. Elde edilen gaz ürünler CO, H₂, CH₄ ve CO₂ gazlarının bir karışımı olup sentez gazı olarak adlandırılmaktadır (Calzavara ve ark. 2005).

Gazlaştırma prosesinde biyokütlenin %10'dan daha az nem içeriğine sahip olması gerekmektedir. Bundan dolayı yüksek nem içeriğine sahip olan biyokütle, gazlaştırılmadan önce kurutma işlemine tabi tutulmaktadır. Klasik gazlaştırma yöntemine alternatif olan süperkritik suda gazlaştırma (SKSG) ile %95 su içeriğine sahip biyokütle, kurutma basamağı olmadan gazlaştırılıp temiz gaz ürün elde edilebilmektedir (Lu ve ark. 2010; Yanık ve ark. 2008). Süperkritik su kritik koşullarının (375°C ve 221 bar'ın üzerindeki sıcaklık ve basınç) üzerindeki eşsiz özelliklerinden dolayı biyokütleyi çözme gücüne sahip olduğundan biyokütlenin bozunma reaksiyonları oldukça hızlıdır. Ayrıca çoğu reaksiyon ara ürününün de süperkritik suda çözünmesinden dolayı genellikle katı ürün oluşumu da azdır (Bennekom ve ark. 2011; Castello ve Fiori 2011).

Gazlaştırma işleminin tamamlanamaması durumunda, sıvı fazda fenoller, furfurallar, organik asitler, aldehit gibi bileşikler oluşmaktadır. Bunun yanı sıra ortamda katı ürünler de oluşabilmektedir (Sınağ ve ark. 2010). Islak biyokütledeki su, hem reaksiyon ortamını oluşturur hem de reaksiyona iştirak eder (Gasafi ve ark. 2008). Biyokütlenin süperkritik suda gazlaştırılması ile yüksek miktarda H₂, CH₄, CO₂, az miktarda da CO ve C₂-C₄ gazları elde edilmektedir (Williams ve Onwudili 2006).

Birçok seçenek arasında, çevre dostu ve yenilenebilir enerji kaynağı olan hidrojen, son yıllarda oldukça ilgi görmektedir (Guo ve ark. 2010). Hidrojen,

petrokimya ve kimya endüstrilerinde de çok önemli bir hammaddedir. Günümüzde hidrojenin yakıt olarak kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretiminin fosil kökenli yakıtlara kıyasla birçok avantajı vardır. Fosil yakıtlardan elde edilen hidrokarbonların çoğu hidrojen üretim proseslerinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerle gerçekleştirilen hidrojen üretimi etkin, temiz ve sürdürülebilir olmamasının yanı sıra, CO₂ emisyonlarının da artmasına neden olmaktadır (Youssef ve ark. 2011).

Hidrojenin gelecekteki en yaygın kullanımının ulaşım sektöründe olacağı ve bundan dolayı çevresel kirliliğin azalacağı düşünülmektedir. Araçlar, benzinle çalışan motorlara oranla üç kat daha verimli olan hidrojen yakıt pilleri ile çalıştırılabilir. Günümüzde enerji tüketiminin sadece %3'ü hidrojen enerjisi ile karşılanırken bu oranın ileriki yıllarda artacağı umut edilmektedir (Barbir ve Ulgiati 2008). Ayrıca 44 MJ/kg enerji içeriğine sahip benzin ile karşılaştırıldığında, hidrojenin enerji içeriği (120 MJ/kg) oldukça yüksektir (Lalauette ve ark. 2009). Hidrojen, yanması sonucu H-H bağlarında depoladığı kimyasal enerjinin açığa çıkması ve yan ürün olarak su oluşturmasından dolayı temiz bir enerji kaynağıdır. Günümüzde fosil yakıtlar gibi yenilenemeyen kaynaklardan hidrojen üretimi yılda 48 milyon tona ulaşmıştır (Youssef ve ark. 2011).

Bu çalışmanın amacı, meyve fabrikasının atığı olan meyve posasının süperkritik su ortamında gazlaştırılmasında önemli reaksiyon parametrelerini (sıcaklık, süre, biyokütle oranı, katalizör oranı, katalizör tipi) inceleyerek gaz ürün içerisinde maksimum hidrojen miktarını verecek en uygun koşulları belirlemektir. Ayrıca reaksiyon koşullarının gaz, sıvı ve katı ürün verim ve gaz ve sıvı ürün kompozisyonuna etkisi araştırılmıştır. Sistemin stokiyometrik olmayan yaklaşımla termodinamik modellenmesi yapılmış olup modelin uygunluğu deneysel sonuçlarla doğrulanmıştır.

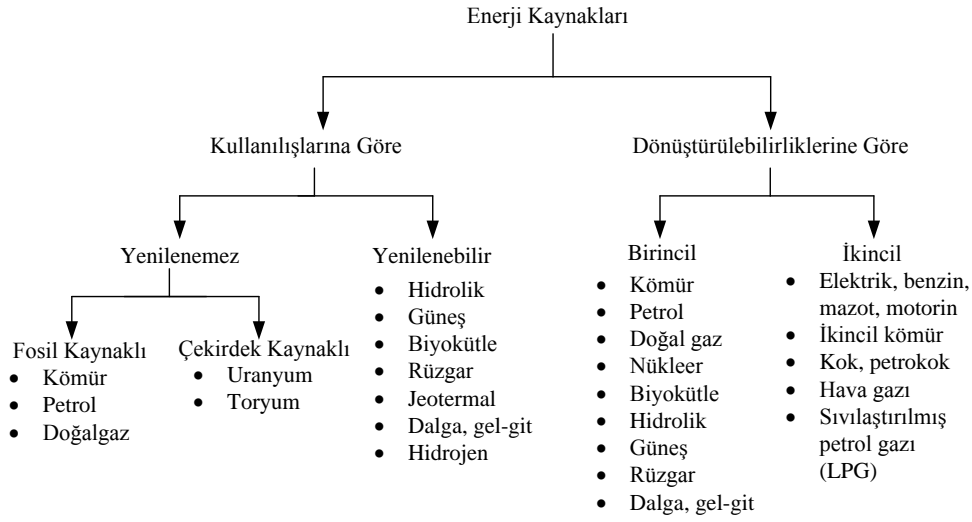
2. ENERJİ

Dünyanın, 21. yüzyılda karşı karşıya bulunduğu en büyük sorunlardan biri güvenli ve sürdürülebilir enerji kaynağı bulmaktır. Günümüzde, ülkelerin enerjiyi üretme ve kullanma biçimi sürdürülebilir değildir. Enerji tüketiminin 1990-2008 yılları arasında %40 oranında arttığı dünyada, kullanılan enerjinin %80'i fosil kaynaklıdır. Fosil yakıtların çok kullanımı ekonomiye yük oluşturmamanın yanı sıra iklim değişikliğine neden olan sera gazlarının atmosferde birikmesine de yol açmaktadır. İklim değişikliğinin hem insanlık, hem de gezegenimiz için geri dönüşmez sonuçlara yol açmasını önlemek için küresel ısınma artışının yıllık 1,5°C'nin altında tutulması gerekmektedir. Başka bir deyişle, atmosferdeki sera gazı seviyesinin 350 ppm ile sabitlenmesi gerekmektedir. Bunun tek yolu fosil yakıtların enerji üretimindeki payını azaltmak ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmektir. Dünya Doğayı Koruma Vakfı tarafından yayınlanan enerji raporunda, 2050 yılına kadar küresel enerji arzının tamamının yenilenebilir enerjiden karşılanabileceğini ortaya koymaktadır. Teknik, yasal, toplumsal ve ekonomik anlamda gerçekleştirilecek küresel dönüşümlerle önümüzdeki 40 yıl içerisinde artan enerji gereksiniminin tamamının yenilenebilir enerjiden karşılanması mümkündür. Bunun için yalnız hükümetlerin değil, özel sektörün ve hatta bireylerin üstlenmesi gereken çok önemli roller bulunmaktadır (Denruyter ve ark. 2011).

Enerji, dünyadaki ekonomik ve sosyal gelişimin iyileşmesi ve hayat kalitesinin artması için vazgeçilmez bir gereksinimdir (Kaygusuz ve Sarı 2003). Ancak, enerji tüketiminin gün geçtikçe artmasıyla, enerji teknolojileri gelişmediği sürece mevcut kaynakların yakın gelecekte yetersiz olacağı belirtilmektedir. Dünya Enerji Forum'u fosil kökenli sıvı yakıtların, kömür ve doğalgazın önümüzdeki 100 yıldan daha az süre içinde tükeneceğini belirtmektedir. Günümüzde fosil kökenli yakıtlar, dünyadaki enerji tüketiminin %80'ini karşılamakta, bu miktarın %57,7'si ulaşım sektöründe kullanılmakta ve hızla tükenmektedir (Toklu 2013). Bundan dolayı, aktif ve pasif güneş enerji sistemleri, fotovoltaik, rüzgar, okyanus güç sistemleri, katı, sıvı ve gaz fosil kaynaklı yakıtlara alternatif bir yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütle enerjisi

teknolojilerinin geliştirilebilmesi için yeni araştırma çalışmalarının sayısı son yıllarda hızla artmaktadır (Klass 1998).

Günlük yaşamda her aşamada kullanılan enerji; kimyasal, nükleer, mekanik (potansiyel ve kinetik), termal, jeotermal, hidrolik, güneş, rüzgar, elektrik enerjisi gibi değişik şekillerde bulunabilmekte ve uygun yöntemlerle birbirine dönüştürülebilmektedir. Enerji kaynakları farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Kullanışlarına göre enerji kaynakları yenilenebilir ve yenilenemez olarak sınıflandırılırken, dönüştürülebilirliklerine göre birincil ve ikincil enerji kaynakları olarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.1) (Koç ve Şenel 2013).



Şekil 2.1. Enerji kaynaklarının sınıflandırılması (Koç ve Şenel 2013)

Yenilenemez enerji kaynakları, kısa bir gelecekte tükenebileceği öngörülen kaynaklar olup fosil kaynaklı ve çekirdek kaynaklı olmak üzere iki şekilde sınıflandırılabilir. Yenilenebilir enerji kaynakları ise, çok uzun sayılabilecek bir gelecekte tükenmeden kalarak kendisini yenileyebilen kaynaklardır. Enerjinin herhangi bir dönüşüme uğramamış şekline birincil enerji, birincil enerjinin dönüştürülmesiyle elde edileni ise ikincil enerji olarak adlandırılmaktadır (Koç ve Şenel 2013). Temel olarak, güneş, rüzgar, jeotermal, hidrogüç, biyokütle, dalga olmak üzere dünyada altı tane yenilenebilir enerji kaynağı bulunmaktadır.

2.1. Dünyada Enerji

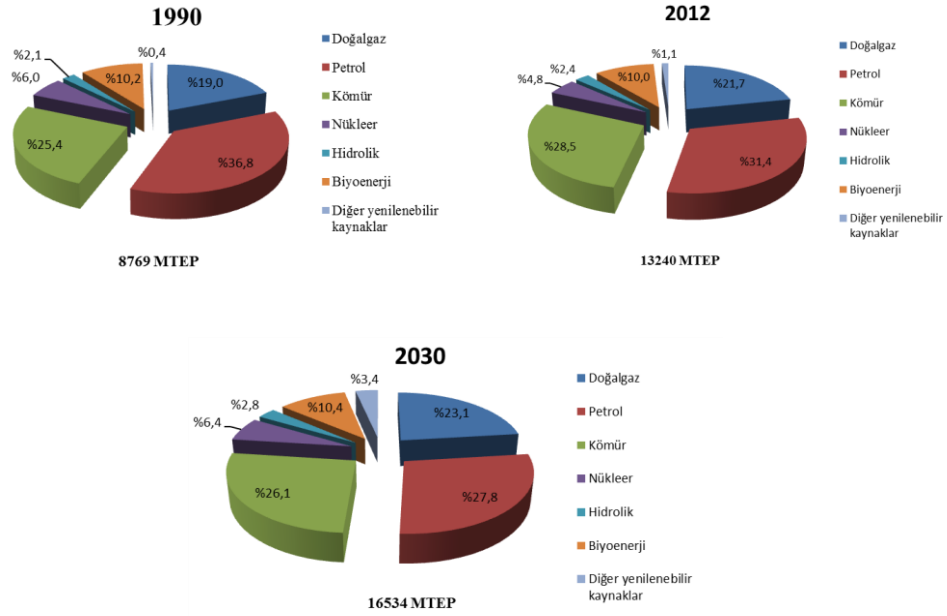
Son 20 yılda dünya nüfusu 1,6 milyar artmış ve önümüzdeki 20 yılda 1,4 milyar daha artması beklenmektedir. Nüfusun artmasıyla beraber enerji tüketimi de artmaktadır. Dünya enerji tüketimi 2010 yılında %5,6 artarak 501,2 EJ olmuştur. Bu miktarın 2050 yılında 865,4 EJ olacağı tahmin edilmektedir (Çizelge 2.1). Dünya doğalgaz tüketimi %7,4 artmış ve en yüksek artış %5,6 ile A.B.D’de gerçekleşmiştir. Rusya ve Çin’de de doğalgaz tüketim artış oranı oldukça yüksektir. Kömür tüketimi de 2010 yılında %7,6 artış göstermiştir. Biyoyakıt üretimi ise 2010 yılında dünyadaki en fazla sıvı yakıt üretim hızına ulaşarak %13,8’e ulaşmıştır. Üretim çoğunlukla A.B.D ve Brezilya’da gerçekleşmiştir (Toklu 2013).

Çizelge 2.1. Yıllara göre dünya enerji tüketimi (EJ) (Toklu 2013)

Enerji Kaynakları	1980	2010	2030	2050
Kömür	75,5	139,2	198,1	224,2
Benzin	132,4	171,4	239,0	287,8
Doğal gaz	55,3	110,2	174,9	221,4
Modern biyo yakıtlar	0,5	2,6	16,4	39,1
Geleneksel biyo yakıtlar	33,5	54,7	52,8	50,7
Nükleer	2,5	9,6	12,9	12,1
Güneş/Rüzgar	0,1	0,9	4,9	12,6
Hidroelektrik	6,0	12,4	15,1	17,6
Toplam	305,8	501,2	714,2	865,4

2012 yılı verilerine göre dünya birincil enerji kaynakları kullanımı 13240 MTEP (milyon ton eşdeğer petrol) olup 1990 yılındaki değerinin (8769 MTEP) iki katına yakındır ve 2030 yılında 16534 MTEP olacağı tahmin edilmektedir (Şekil 2.2). 2012 yılında, birincil enerji kullanımında en büyük paya sahip olan kaynaklar sırasıyla; petrol (%31,4), kömür (%28,5) ve doğal gazdır (%21,7). Benzin ve kömür tüketiminin yıllara göre artış hızı yavaş olmakla birlikte;

doğalgaz, nükleer ve yenilenebilir enerjinin artış hızı yüksektir. Yenilenebilir enerjinin 2012 yılındaki kullanım oranı %11,1 iken bu değerin 2030 yılında %13,8 olacağı tahmin edilmektedir (IEA 2014).



Şekil 2.2. 1990, 2012 ve 2030 (tahmini) yıllarında dünyadaki enerji tüketiminin kaynaklara göre dağılımı (Diğer yenilenebilir kaynaklar: jeotermal, rüzgar, güneş ve ısı enerjilerini içermektedir) (IEA 2014)

2013 yılı verilerine göre, petrolün %30'u Ortadoğu'da, doğal gazın %33'ü Avrupa ve Asya'da, kömürün %67'si Asya Pasifik'te, nükleer enerjinin %44'ü Avrupa ve Asya'da, hidroelektriğin %32'si Asya Pasifik'te ve yenilenebilir enerjinin %44'ü Avrupa ve Asya'da üretilmektedir. Ayrıca petrolün %31'i Asya Pasifik'te, doğal gazın %36'sı Avrupa ve Asya'da, kömürün %67'si Asya Pasifik'te, nükleer enerjinin %44'ü Avrupa ve Asya'da, hidroelektriğin %32'si Asya Pasifik ve yenilenebilir enerjinin %44'ü ise Avrupa ve Asya'da tüketilmektedir (IEA 2014).

Dünyada birincil enerjinin ülkelere göre yıllık tüketimi Çizelge 2.2'de verilmektedir (Anonim 2014).

Çizelge 2.2. Ülkelere göre dünya birincil enerji tüketimi (Anonim 2014)

Ülke	MTEP				Dünya toplamındaki payı (%), 2013
	2008	2009	2011	2013	
Çin	2119	2284	2728	3013	22,2
ABD	2278	2166	2193	2187	16,1
Rusya	688	647	751	819	6,0
Hindistan	634	700	524	819	6,0
Japonya	496	472	462	455	3,3
Almanya	334	314	312	323	2,4
Kanada	265	252	252	254	1,9
Güney Kore	230	232	265	267	2,0
Brezilya	249	241	271	293	2,2
Fransa	265	253	253	253	1,9
İran	204	213	212	223	1,6
Britanya	208	196	188	190	1,6
Suudi Arabistan	155	177	188	208	1,5
İtalya	176	165	168	155	1,1
Meksika	182	176	186	188	1,4
İspanya	139	128	125	116	0,85
Endonezya	186	200	209	212	1,6
Güney Afrika	147	144	141	141	1,0
Avustralya	122	122	123	129	0,95
Ukrayna	134	114	126	116	0,85
Türkiye	99	98	112	112	0,80
Diğer ülkeler	2958	2915	3312	3110	22,9
Toplam Dünya	12268	12209	13101	13583	100,0

Çizelge 2.2’de görüldüğü gibi nüfus yoğunluğunun fazla olması nedeniyle Çin dünya enerji tüketiminde %22,2 payla birinci sırada yer almaktadır. 2013 yılı itibariyle Türkiye, dünya enerji tüketiminde %0,8 paya sahiptir (Anonim 2014).

Biyokütle enerji kaynakları, içerisinde karbonhidrat bileşenleri olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm maddelerdir. Biyokütle enerji kaynakları kullanılarak, biyoetanol, biyodizel ve biyogaz olmak üzere üç temel yakıt elde edilmektedir. Dünyada 2011 yılında toplam biyoetanol üretimi 86,1 milyar litre iken; biyodizel üretimi 21,4 milyar litredir. En fazla biyoetanol üretimini gerçekleştiren ülkeler ABD, Brezilya, Çin, Kanada iken; en fazla biyodizel üretimi gerçekleştiren ülkeler Almanya, ABD, Arjantin, Brezilya ve Fransa'dır (Çizelge 2.3) (Koç ve Şenel 2013).

Çizelge 2.3. Ülkelerin 2011 yılı biyoyakıt üretim miktarları (milyar litre) (Koç ve Şenel 2013)

Ülkeler	Biyoeanol	Biyodizel	Toplam
ABD	54,2	3,2	57,4
Brezilya	21	2,7	23,7
Almanya	0,8	3,2	3,9
Arjantin	0,2	2,8	3,0
Fransa	1,1	1,6	2,7
Çin	2,1	0,2	2,3
Kanada	1,0	0,2	2,0
Endonezya	0,0	1,4	1,0
İspanya	0,5	0,7	1,2
Dünya	86,1	21,4	107

2.2. Türkiye'de Enerji

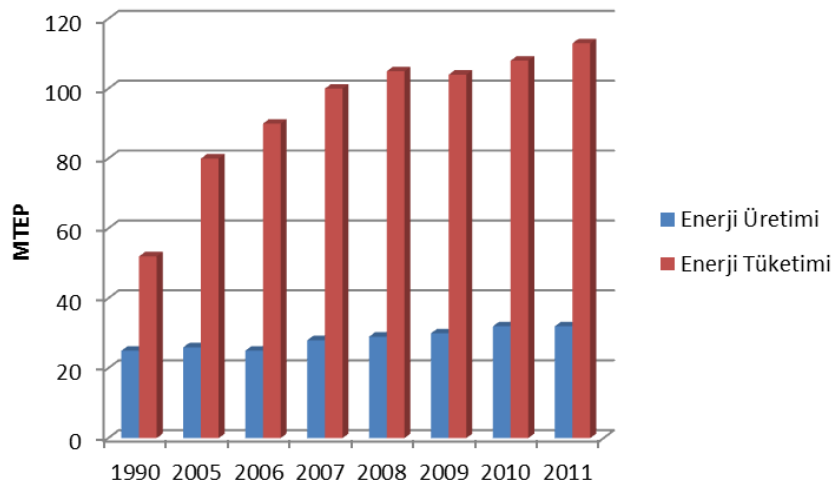
Türkiye'de, artan nüfusa bağlı olarak elektrik talebi 2019 yılına kadar yıllık yaklaşık %7'lik bir artış gösterecektir. Bununla birlikte, enerji üretimi için kullanılacak kaynaklar sınırlıdır. Petrol ve doğalgazdaki dışa bağımlılık, ülke ekonomisini baskı altında tutmaktadır. Oysa Türkiye, yenilenebilir enerji kaynaklarının çeşitliliği bakımından elverişli bir coğrafi konuma sahiptir. Başlıca yenilenebilir enerji kaynakları arasında hidrolik enerji, biyokütle, rüzgar, jeotermal ve güneş enerjisinin bulunduğu Türkiye'de 2009 yılı itibarıyla elektrik

üretiminde yenilenebilir enerjinin payı %19'dur. Petrol, doğalgaz ve kömür gibi enerji hammaddelerinde dışa bağımlı olan Türkiye, 2008 yılında birincil enerji ihtiyacının %73'ünü ithal etmiş, 2009 yılında elektriğinin %80'ini fosil yakıtlardan üretmiştir (Denruyter ve ark. 2011).

Türkiye'nin kullanmış olduğu enerjisinin başlıca kaynakları petrol, kömür, doğalgaz, jeotermal ve hidroelektrik enerjisidir. Uzun dönemli çalışmalar sonucunda Türkiye'nin 2000 ile 2020 yılları arasındaki enerji ihtiyacının yaklaşık 80 milyar dolara mal olacağı belirlenmiş olup bu miktar güney ve doğu Akdeniz ülkeleri arasındaki en yüksek miktardır (Anonim 2015).

Türkiye'nin 2013 yılı toplam enerji tüketimi 115 MTEP olup dünyada enerji tüketimi en fazla olan 23. ülke konumundadır (Koç ve Şenel 2013). Enerji Bakanlığı tahminlerine göre 2023 yılında birincil enerji talebinin %90 oranında artışla 218 milyon TEP'e ulaşması beklenmektedir. 2023 yılı için, birincil enerji talebi içinde kömürün payının %31'den %37'ye çıkması öngörülmürken, doğalgaz payının %32'den %23'e, yenilenebilir ve diğer enerji kaynakları payının ise %7'den %6'ya gerilemesi beklenmektedir. Petrol ve hidroelektrik payının sabit kalması beklenilirken, nükleer enerjinin birincil enerji talebinden %4 pay alması öngörülmektedir (Anonim 2015).

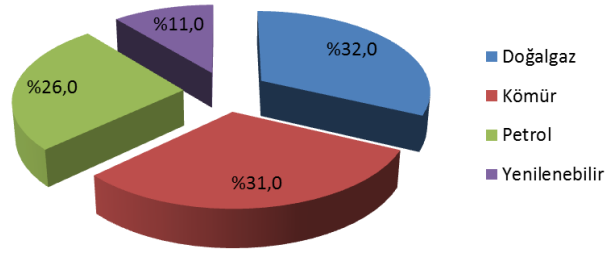
1990-2011 yılları arasında Türkiye'de yerli kaynaklardan enerji üretim ve toplam tüketim miktarı Şekil 2.3'de verilmektedir.



Şekil 2.3. Türkiye'de yıllara göre enerji tüketim ve üretim miktarları (Anonim 2015)

Şekil 2.3’de görüldüğü gibi, Türkiye’de yerli kaynaklardan enerji üretim miktarının tüketim miktarını karşılama oranı yıllar içerisinde hızla azalmıştır. Bu oran 1990 yılında %48,1 iken 2011 yılında %28,2’ye düşmüştür (Koç ve Şenel 2013).

2013 yılında Türkiye’de toplam enerji tüketiminin kaynaklar bazındaki dağılımı Şekil 2.4’te verilmektedir (Anonim 2015).

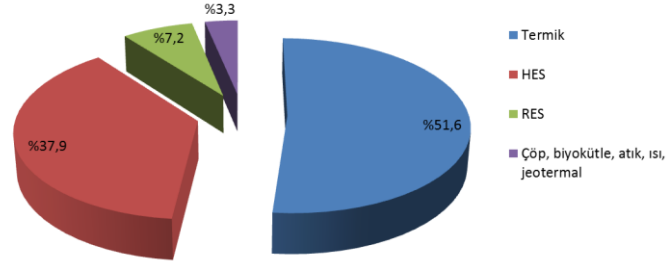


Şekil 2.4. 2013 yılında Türkiye’de enerji tüketiminin kaynaklar bazında dağılımı (Yenilenebilir: hidrolik, biyokütle, rüzgar, jeotermal) (Anonim 2015)

Türkiye’de enerji tüketimindeki temel kaynaklar doğalgaz (%32,0), kömür (%31,0) ve petroldür (%26,0). Yenilenebilir kaynakların enerji tüketimindeki payı ise %11’dir (Anonim 2015).

Türkiye’deki temel yenilenebilir enerji kaynakları güneş, hidroelektrik, rüzgar, jeotermal ve biyokütle enerjisidir. Yenilenebilir enerji kaynaklarına sağlanan teşvikler neticesinde 2008 yılından başlamak üzere özellikle hidrolik, rüzgâr ve jeotermal olmak üzere bu kaynakların kurulu güç içindeki payı son yıllarda artış göstermiştir (Anonim 2015). Hidroelektrik enerji, Türkiye’deki en önemli yenilenebilir enerji kaynağıdır. Türkiye’nin hidroelektrik potansiyeli ile 2020 yılında elektrik ihtiyacının yaklaşık %46’sının karşılanabileceği düşünülmektedir (Toklu 2013).

Şekil 2.5’de 2013 yılındaki santrallerin kaynak bazındaki dağılımları verilmektedir (Anonim 2015).



Şekil 2.5. 2013 yılındaki mevcut santrallerin kaynak bazında dağılımı (HES: Hidrolik enerji santrali, RES: Rüzgar enerjisi santrali) (Anonim 2015)

Son yıllarda hidrolik ve rüzgâr başta olmak üzere yenilenebilir enerji kaynaklı santrallerde yatırımlar hız kazanmıştır (Anonim 2015).

Türkiye'nin bir tarım ülkesi olmasına karşın, biyokütle enerjisi, toplam enerji tüketiminde 1980 yılında %20 değerinden, 2009 yılında %8 değerine gerilemiştir. Tahıl atıkları, buğday sapı ve fındikkabuğu Türkiye'de bol bulunan biyokütle kaynaklarıdır. Organik atıklar da Türkiye'de bol bulunan biyokütle kaynağı olup bu kaynaklar yakılarak sıvı yakıt elde edilmektedir. Hayvansal atıklar, ısıl değeri arttırmak amacıyla tahıl saplarıyla karıştırılıp kurutularak özellikle dağlık bölgelerde yakılmaktadır (Toklu 2013).

Türkiye'nin ilk biyokütle enerjisi üreten fabrikası 45 MW kapasite ile Adana'da gelişme aşamasındadır. 30 MW kapasite ile fizibilite çalışması aşamasında olan diğer iki proje ise Mersin ve Tarsus'tadır. Bir Amerikan firmasının çöplerden elde edilen gazı kullanacak olan 10 MW kapasiteli bir fabrikayı Ankara-Mamak'da kurması gündemdedir (Çapık ve ark. 2012). Ayrıca ülkemizde yerli tarım ürünlerinden aktif biyodizel üretimi yapan bir tane firma bulunmaktadır. Biyoetanol sektöründe ise mevcut durumda üç tane tesis bulunmaktadır. Biyoetanol kapasitemiz benzin tüketiminin yaklaşık %7'sini karşılar durumdadır. Ülkemizde biyogaz üretimi; çöpten, belediyelerin atık sularından az miktarda üretim yapan Bakanlık ve birkaç özel firma tarafından yürütülen az sayıda gazlaştırma projelerinden ibarettir. Ayrıca hayvan atıklarından da biyogaz üretimi yapılması için gerekli yatırımlar yapılmaktadır (Koç ve Şenel

2013). Türkiye’de şu anda biyokütleden elde edilen yıllık enerji miktarı 17 MTEP’dir (Çapık ve ark. 2012).

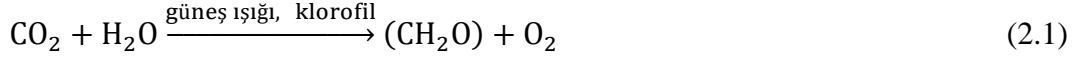
Çizelge 2.4’de Türkiye’nin yıllık biyokütle enerji potansiyeli gösterilmektedir. Toplam enerji potansiyeli ve yıllık potansiyel sırasıyla yaklaşık 32 MTEP ve 117 Mton’dur (Çapık ve ark. 2012).

Çizelge 2.4. Türkiye’nin yıllık biyokütle enerjisi potansiyeli (Çapık ve ark. 2012)

Biyokütle Çeşidi	Yıllık Potansiyel (Mton)	Enerji Potansiyeli (MTEP)
Yıllık ekinler	55	14,9
Çok yıllık ekinler	16	4,1
Hayvansal atıklar	7	1,5
Orman atıkları	18	5,4
Tarımsal endüstri atıkları	10	3,0
Kereste endüstrisi atıkları	6	1,8
Diğerleri	5	1,3
Toplam	117	32,0

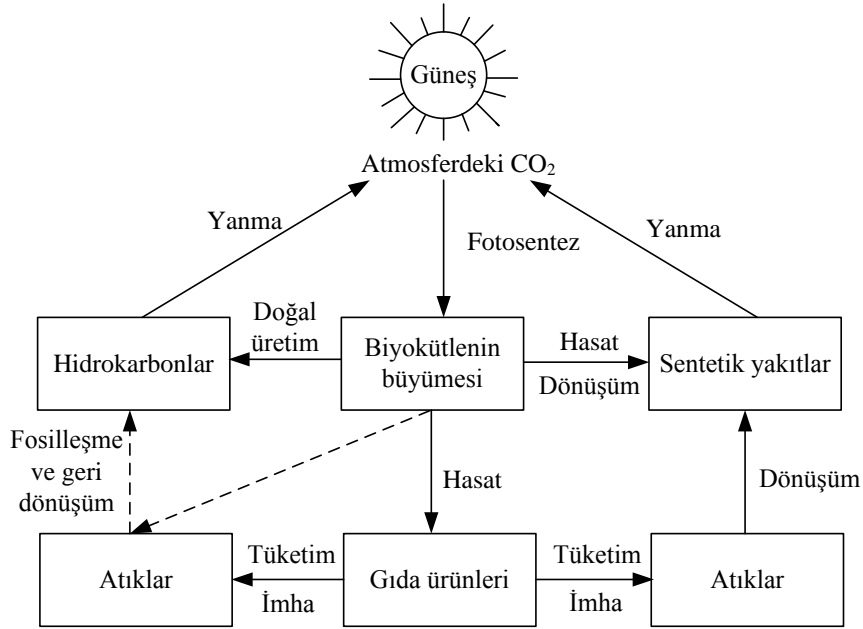
2.3. Biyokütle ve Biyokütle Enerjisi

Yapısında genel olarak karbonhidrat bileşikleri bulunan alg, ağaç ve ekin gibi bitkilerden gelen tüm organik maddelere ‘biyokütle’, bu materyallerden üretilen enerjiye ise ‘biyokütle enerjisi’ denmektedir (McKendry 2002a; Maraş 2005). Biyokütle, güneş enerjisini kimyasal bağlarında depolayan organik bir maddedir. Bitkinin güneş enerjisi varlığında fotosentez yaparak CO₂’in organik maddelere dönüşümü biyokütlenin büyüme sürecinin en temel başlangıç basamağıdır (Denklem 2.1). Karbonhidrat molekülü (CH₂O) biyokütlenin temel organik bileşeni olup biyokütlenin yapısına dahil olan her mol karbon başına 470 kJ enerji absorplanır. Bu proses sırasında açığa çıkarılan oksijenin sudan geldiği düşünülmektedir (Klass 1998).



Karbon, hidrojen ve oksijen molekülleri arasındaki bağlar yanma, bozulma ve sindirme gibi yöntemlerle parçalandığında, bitkideki depolanmış kimyasal enerji açığa çıkmaktadır (McKendry 2002a).

Biyokütenin temel enerji çevrimi Şekil 2.6'da verilmektedir. Gıda veya farklı amaçlarla yetiştirilip hasatı yapılan biyokütle veya atıkları uygun bir yöntem kullanıldığında doğrudan sentetik yakıtlara dönüştürülebilir. Biyokütlenin hasatının yapılmayıp bozunması ve atığının kısmen fosilleşerek hidrokarbonlara dönüşümü teoride gerçekleşen bir süreç olup şekilde kesikli çizgilerle gösterilmektedir. Biyokütle, özellikle gelişmiş ülkelerde bir enerji kaynağı olarak kullanılmasına rağmen, aslında düşük ısıl değerinden dolayı ideal bir yakıt kaynağı değildir. Bundan dolayı, biyokütle enerjisinden etkin ve ekonomik bir şekilde faydalanabilmek için çeşitli yöntemlerle farklı enerji taşıyıcı maddelere dönüşümü sağlanmaktadır (Klass 1998).



Şekil 2.6. Biyokütle enerji çevrimi (Klass 1998)

Biyokütle yenilenebilir ve dünyada bol bulunan bir maddedir. Biyokütlenin kullanılması durumunda atmosferdeki CO₂ konsantrasyonunun değişmemesi alternatif yakıtlar arasında en çok tercih edilmesinin bir diğer nedenidir. Hem doğrudan parçalanarak, hem de sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülerek kullanılabilmesi biyokütlenin önemini daha da artırmaktadır (Yanık ve ark. 2007). Ayrıca SO₂ gibi kirleticilerin oluşumu ve atmosfere salınımına neden olmaz (Zhang 2008). Biyokütleden enerji yanında, mobilya, kağıt ve yalıtım maddesi yapımı gibi bir çok alanda yararlanılmaktadır.

Biyokütleden katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde etmek için çeşitli teknolojiler kullanılmaktadır. Biyoetanol, biyogaz, biyodizel gibi yakıtların yanı sıra, yine biyokütleden elde edilen, gübre, hidrojen, metan ve odun briketi gibi birçok yakıt türü sayılabilir. Bu yakıtların elde edilmesinde termokimyasal ve biyokimyasal olarak sınıflandırılabilen yeni teknikler geliştirilmiş ve yıllar içinde verimlilikleri arttırılmıştır. Önümüzdeki yıllarda bu teknolojilerde yeni gelişmelerin yanında, yalnız biyokütle kaynağıyla çalışan büyük termik santrallerin yapımı planlanmaktadır (Karayılmazlar ve ark. 2011).

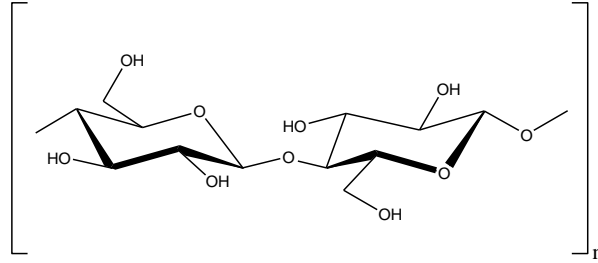
2.3.1. Biyokütlenin Temel Bileşenleri

Lignoselülozik biyokütle, temel bileşenleri karbonhidrat selüloz, hemiselüloz ve fenolik polimer ligninden oluşan bitki hücre duvarlarını içermektedir. Bu bileşenlerin miktarları bitkinin tür ve cinsine, iklim, toprak, eklenen gübreye göre değişmekle birlikte, buğday, mısır ve pirinç kabuklarının hücre duvarları ortalama olarak sırasıyla, kuru bazda %40 selüloz, %30 hemiselüloz ve %15 lignin içermektedir (Zhao ve ark. 2012). Ayrıca biyokütlenin yapısında yağ ve protein de bulunmaktadır. Biyokütle genellikle yüksek miktarda su içeriğine ve çoğu fosil kökenli yakıtlarla kıyaslandığında yüksek oksijen içeriğine (%39-44, a/a) sahip olup P, N, K, Na ve Ca elementlerini de içermektedir.

2.3.1.1 Selüloz

Selüloz, yüzlerce β -1,4 bağlarıyla birbirine bağlanmış D-glikoz birimlerinden oluşmuş bir polisakkarit olup molekül formülü $(C_6H_5O_5)_n$ olarak ifade edilmektedir. Yaklaşık $200^\circ C$ 'de glikoz molekülüne hidroliz olur (Zhao ve ark. 2012). Kısmi hidrolizinde ise sellobioz, sellotrioz ve sellotetroz moleküllerine dönüşür. Selüloz zincirleri hem kristal hem de amorf yapıları içerebilir. Pamuk neredeyse saf bir selüloz olmasına rağmen, odunun içeriğinde selülozun yanı sıra lignin ve hemiselüloz da bulunur. Ayrıca selüloz suda çözünmez (Klass 1998).

Selüloz molekülünün yapısı Şekil 2.7'de verilmektedir.

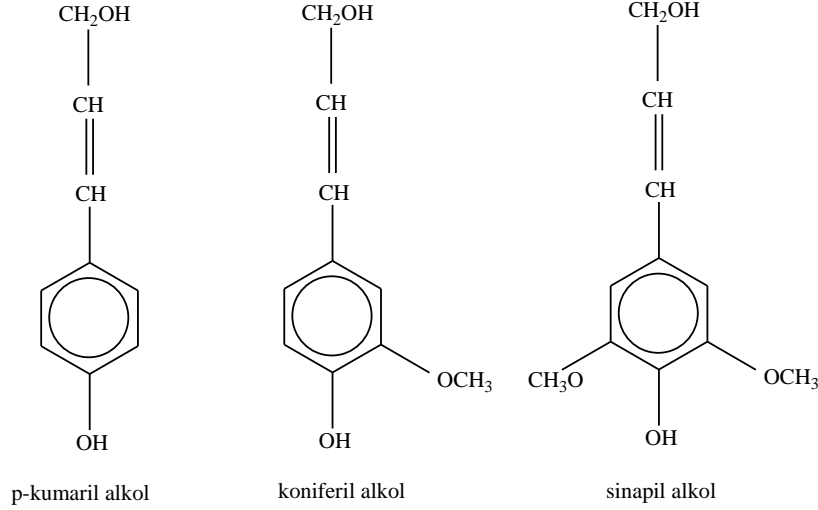


Şekil 2.7. Selüloz molekülünün kimyasal yapısı (Zhao ve ark. 2012)

2.3.1.2 Lignin

Lignin, p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkol gibi yüksek derecede çapraz bağlı fenil propan (C_6-C_3) birimlerinden oluşan kararlı bir biyopolimerdir. Lignin, selüloz ve hemiselüloza göre daha karmaşık bir yapıya sahiptir. Ligninin üç temel bileşenin yapısı Şekil 2.8'de verilmiş olup lignin molekülü bu bileşenlerin birbirleriyle eter (C-O-C) ve C-C bağlarıyla bağlanmasıyla oluşmaktadır (Resende 2009). Lignin molekülü genellikle selüloz fiberlerine bitişik bir şekilde bulunduğundan oluşan bu yapı lignoselülozik kompleks olarak adlandırılır. Bu yapı, mikrobiyal sistemlere ve birçok kimyasal maddeye karşı oldukça dayanıklıdır. Odunun lignin içeriği ağırlıkça %20-40 arasında değişirken; küspe, mısır koçanı, fıstık kabuğu, pirinç kabuğu gibi bitki

kökenli biyokütlelerdeki oranı ağırlıkça %10-40 arasında değişmektedir (Klass 1998).

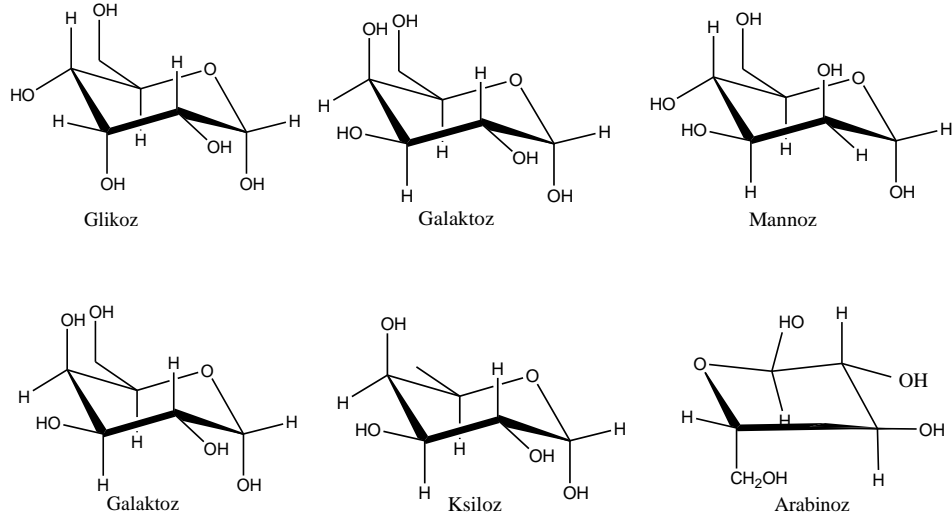


Şekil 2.8. Lignin molekülünün temel bileşenlerinin kimyasal yapısı (Resende 2009)

2.3.1.3 Hemiselüloz

Hemiselüloz heterojen bir polisakkarit olup ksiloz ve arabinoz gibi pentoz (C₅) şekerleri, heksoz (C₆) şekerleri ve manoz, galaktoz ve glukoz gibi tekrarlayan şeker gruplarını içermektedir ve (C₅H₈O₄)_n formülüne sahiptir. Kristal yapıya sahip ve bozunmaya dirençli olan selülozun tersine amorf yapıya sahiptir ve polimerize olma dereceleri daha düşük olup alkalilerde kolay çözünürler; dolayısıyla daha kolay hidrolize olurlar (Zhao ve ark. 2012; Overend ve ark. 1985). Ancak hücre duvarının iç kısmında olması ve selüloz ve ligninle etkileşmesi hücre duvarının sertliğini arttırmaktadır. Hidrolize olmuş hemiselüloz molekülünde bulunan temel şekerler ksiloz, arabinoz, glukoz ve galaktozdur (Zhao ve ark. 2012).

Hemiselüloz molekülünün temel bileşenleri Şekil 2.9'da verilmektedir.



Şekil 2.9. Hemiselüloz molekülünün temel bileşenlerinin kimyasal yapısı (Zhao ve ark. 2012)

2.3.1.4 Ekstraktifler

Ekstaktifler, biyokütleden polar ve polar olmayan çeşitli çözücülerle ekstrakte edilebilen bir grup heterojen maddeyi içeren bileşiklerdir (Tekin ve ark. 2014). Genellikle bitkinin duvarında bulunup proteinler, yağlar, yağ asitleri, uçucu yağlar, fenoller, terpenler, steroidler, reçineler, vakslar ve az miktarda bulunan birçok organik bileşiği içermektedir. Bu kimyasallar monomer, dimer ve polimer halinde bulunurlar (Madenoğlu ve ark. 2011). Bu bileşenlerin türü ve oranı, bitki materyaline göre farklılık göstermektedir. Bitkideki miktarları az olmasına rağmen, bitkinin renk, koku, tat ve dayanıklılık gibi özelliklerini etkilerler. Otsu bitkiler odunsu bitkilerden daha yüksek oranda ekstraktif bileşenler içermektedir (Tekin ve ark. 2014).

2.3.1.5 Kül

Biyokütlenin içerdiği inorganik maddeler kül olarak adlandırılmakta olup mineral tuzları ve diğer inorganik maddeleri kapsamaktadır. Bu bileşenler arasında azot, fosfor ve potasyum gibi bileşenler biyokütleden ayrıldığında gübre gibi endüstrilerde kullanılmaktadır (Madenoğlu ve ark. 2011).

2.3.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynakları modern ve geleneksel biyokütle olmak üzere iki kategoriye ayrılabilir. Modern kaynaklar, büyük ölçekli üretimde var olan enerji kaynaklarının yerini alabilmek için kullanılanlardır. Bu kaynaklar odun, tarımsal atıklar, kentsel atıklar ve enerji bitkilerini kapsamaktadır. Geleneksel kaynaklar ise genellikle gelişmiş ülkelerde küçük ölçekli üretimde kullanılmaktadır. Bunlar, yakacak odun ve kömür, pirinç kabukları ve diğer bitki ve hayvansal atıkları içerir. Genel olarak biyokütle kaynakları dört temel gruba ayrılabilir (Demirbaş 2001).

2.3.2.1 Orman kökenli biyokütle kaynakları

Hem odun endüstrisinin hem de ormanların doğrudan işletilmesi sonucunda oluşan atıkları kapsar. Odunun lignin oranı yüksek olup %50'den az nem içermektedir (Maraş 2005).

2.3.2.2 Tarımsal biyokütle kaynakları

Bu grupta genel olarak yağlı tohum bitkileri, şekerli bitkiler ve nişastalı bitkiler olup hem kendileri hem de atıkları biyokütle kaynağı olarak kullanılmaktadır. Özellikle ülkemize özgü tarımsal atıklar olan fındık kabuğu ve çay fabrikası atıkları, bu kaynaklar arasında önemli bir yere sahiptir (Maraş 2005). Ayrıca ısı enerjisi veya metan gazı üretmek için kullanılan hayvansal dışkıları da bu grupta yer alır (Demirbaş 2001).

2.3.2.3 Enerji bitkileri

Enerji bitkileri, özellikle enerji eldesi için üretilen bitkiler olup okaliptüs, söğüt, kavak, sorgum, şeker kamışı, soya fasulyesi, ayçiçeği, pamuk ve kolza gibi bitkileri içermektedir. Enerji bitkileri yüksek enerji yoğunluğuna sahip

olduğundan oldukça önemlidir. Yağ ekstraksiyon teknikleri ve tarımsal teknikler günümüzde oldukça gelişmiş olduğundan bu bitkileri enerji amaçlı değerlendirmek avantajlıdır (Maraş 2005).

2.3.2.4 Endüstriyel atık kaynaklı biyokütle kaynakları

Bu grupta gıda ve endüstriyel amaçlar için kullanılan hammadde atıkları ve şehirsal atıklar yer almaktadır. Şehirsal atıkların içerisinde kanalizasyon atıkları ve katı atıklar (çöpler) yer almaktadır (Maraş 2005). Bu atıkların çoğu çöp sahalarında bertaraf edilmekte olup miktarının gün geçtikçe artmasından dolayı bertaraf edilmesi büyümekte olan bir sorundur. Çöplerin büyük bir çoğunluğundan yanma ile enerji elde edilmektedir. Özellikle Japonya, çöplerinin %80'inden fazlasını yakmaktadır. Endüstriyel atıklar organik temele dayandığı için daha ziyade biyogaz üretimi için uygundur (Demirbaş 2001). Endüstriyel tarımsal atıklardan meyve posası hakkında detaylı bilgi aşağıda verilmektedir.

- **Meyve posası:**

Meyve posası (püresi veya pulpu), meyvenin soyulup sıkma işlemine tabi tutulduktan sonra elde edilen fermente olmamış ancak fermente olabilen bölümü olarak tanımlanmaktadır (Kapucu 1999).

Meyve ve sebze işleme tesislerinde çıkan katı atık, yarı mamul ürün olarak fabrikalara nakledilerek jelleştirici, boya, yağ ve benzeri maddeler elde edilmesinde kullanılmaktadır (Yurdagel ve ark. 1996).

Çizelge 2.5'de, ülkemizdeki sebze ve meyve suyu fabrikalarının yıllık atık miktarları verilmektedir (TÜİK 2015).

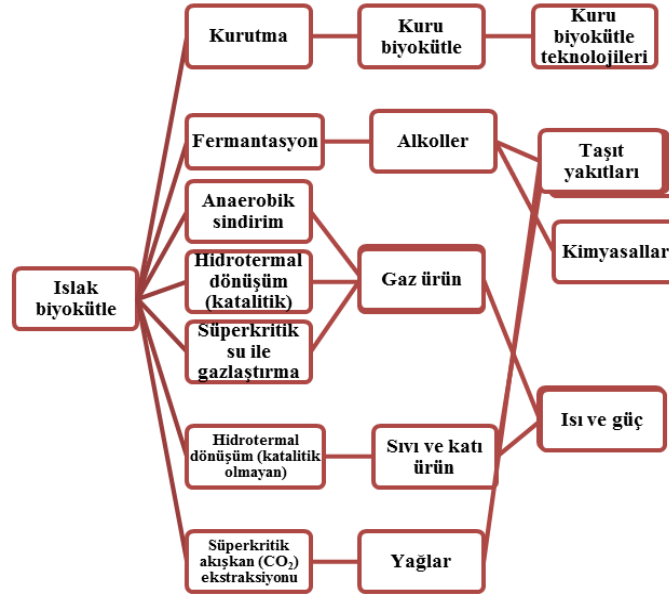
Çizelge 2.5. Ülkemizde yıllara göre sebze ve meyve suyu fabrikaları atık miktarı (TÜİK 2015)

Yıl	Atık Miktarı (ton/yıl)
2008	11554
2010	41650
2012	50848

Çizelge 2.5’de görüldüğü gibi, ülkemizde meyve ve sebze suyu fabrikası atık miktarı her geçen yıl artmaktadır. 2012 yılındaki atık miktarı 2008 yılındakinin yaklaşık 4,5 katıdır. Ülkemizde birçok meyve suyu fabrikasından yan ürün olarak ortaya çıkan meyve posalarının yeterince değerlendirildiği söylenemez. Meyve posaları meyvelerin işlenmesi sırasında püre konsantre hattında yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Posalar depolanmaları sırasında içermiş oldukları yüksek düzeydeki su nedeniyle kolayca bozulabilmektedir. Bu nedenle posanın bir miktarı özellikle meyve suyu fabrikasının bulunduğu bölgede taze olarak hayvanlara yedirilerek değerlendirilmekte; önemli bir kısmı ise değerlendirilemeden atılmakta ve bu da çevre kirliliğine yol açmaktadır (Yalçınkaya 2012).

2.4. Biyokütle Uygulanan Dönüşüm Yöntemleri

Biyokütle uygulanan prosesler doğrudan yanma, termokimyasal prosesler, biyokimyasal prosesler ve kimyasal tarım prosesleri olmak üzere dört temel gruba ayrılmaktadır. Ayrıca biyokütle uygulanacak yöntemler biyokütlenin ıslak veya kuru olmasına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Biyokütlenin su içeriği %30’un altında ise kuru biyokütle olarak adlandırılmaktadır. Atık çamur, şeker teknolojisi atıkları, gıda fabrikaları veya biyorafineri atıkları ıslak biyokütle çeşitlerine; güneşte kurumuş olan kereste, orman atıkları, bitkinin her türlü sap ve kabukları kuru biyokütle çeşitlerine örnek olarak verilebilir. Islak biyokütle kurutularak kullanılabilmesi gibi, kurutma basamağındaki enerji maliyeti fazla olduğundan genellikle farklı teknolojilerle değerlendirilmektedir. Islak biyokütlenin dönüşüm yöntemleri Şekil 2.10’da verilmektedir (Knezevic 2009).



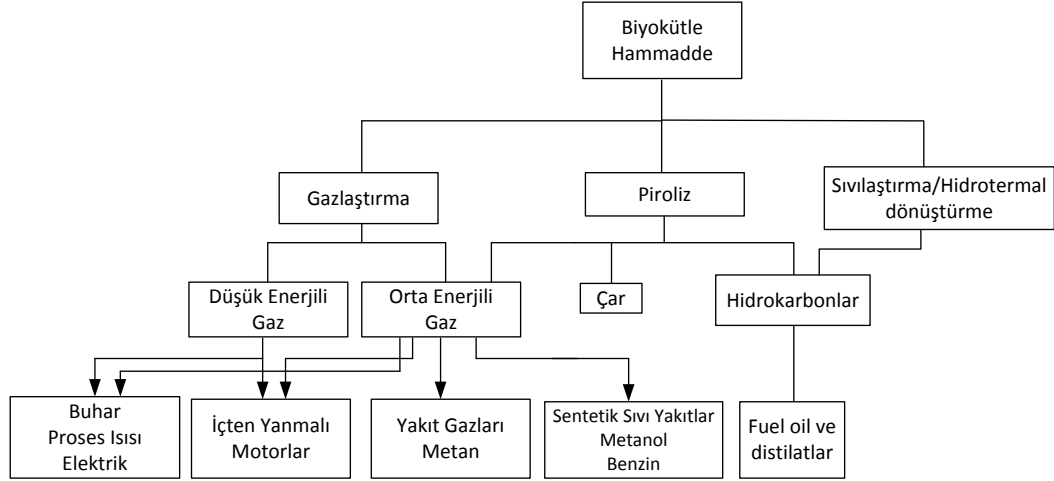
Şekil 2.10. Islak biyokütleyle uygulanan dönüşüm yöntemleri (Knezevic 2009)

2.4.1. Yanma

Biyokütle, doğrudan yakılarak, fırın, kazan, buhar türbinleri ve turbo jeneratörler gibi ekipmanların kullanımı ile yapısındaki kimyasal enerji ısı, mekanik enerji ve elektrik enerjisine dönüştürülür. Biyokütlenin yakılması sonucunda 800-1000°C civarında sıcak gaz karışımı oluşmaktadır. Her türlü biyokütleyi yakmak mümkün olmakla birlikte ön kurutma yapılmadığı sürece genellikle nem içeriği %50'nin altında olan biyokütle çeşitleri yakılmaktadır (McKendry 2002b). Biyokütlenin yakıldığı güç istasyonlarında elektriğe dönüşüm verimi %20-40 arasında değişmekte olup bu verim biyokütlenin kömürle birlikte yakılmasıyla arttırılmaktadır (Broek ve ark. 1996).

2.4.2. Termokimyasal Yöntemler

Termokimyasal yöntemler piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma olarak üç temel gruba ayrılmaktadır. Termokimyasal yöntemlerle gerçekleştirilen enerji dönüşümleri ve son ürünleri gösteren akış şeması Şekil 2.11'de verilmektedir (McKendry 2002b).



Şekil 2.11. Biyokütlenin termokimyasal dönüşüm süreçleri ve elde edilen son ürünler (McKendry 2002b)

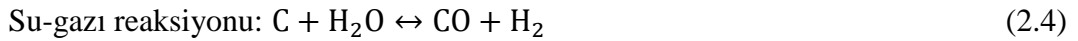
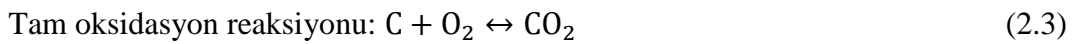
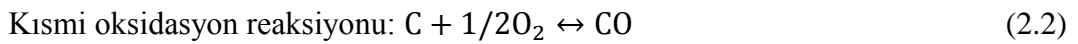
2.4.2.1 Piroliz

Piroliz, düşük enerji yoğunluğuna sahip biyokütlenin ($1,5 \text{ GJ/m}^3$), katran olarak bilinen yüksek enerji yoğunluklu sıvı ürüne (22 GJ/m^3 veya 17 MJ/kg), çar adı verilen yüksek enerji yoğunluklu katı ürüne (18 MJ/kg) ve sentez gazı adı verilen düşük enerji yoğunluğuna sahip gaz ürüne (16 MJ/kg) dönüşmesini sağlayan termokimyasal bir süreçtir. Temel olarak piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda 400°C 'nin üzerindeki bir sıcaklıkta ısıtılmasıyla gerçekleşir. Bu sıcaklıklarda organik madde buhar faz ve katı faza dönüşerek bozunur ve karışımın soğutulmasıyla yüksek molekül ağırlıklı katran ve düşük molekül ağırlıklı sentez gazı elde edilir (Laird ve ark. 2009). Hızlı pirolizin uygulanması durumunda biyokütlenin çoğunluğu katrana dönüşmektedir. Elde edilen katran motorlarda, türbinlerde ve rafinerilerde hammadde olarak kullanılmaktadır (McKendry 2002b). Piroliz sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar oldukça karmaşık olup biyokütlenin yapısına ve reaksiyon koşullarına göre farklılık göstermektedir (Laird ve ark. 2009).

2.4.2.2 Gazlaştırma

Gazlaştırma katı ya da sıvı materyalin doğrudan ısıtılarak kısmi oksidasyonu ile yakıt gazlarına (kullanılan üretim yöntemine bağlı olarak genellikle CO, H₂, CH₄, CO₂, N₂) dönüşmesi işlemidir. Oluşan gaz ürünler endüstride ve binalarda ısınma amaçlı olarak kullanılmaktadır. Biyokütlenin gazlaştırılması, kullanılan gazlaştırma ajanına (hava, buhar-oksijen, hava-oksijen karışımları, oksijenle zenginleştirilmiş hava) göre sınıflandırılabilir. Gazlaştırma, biyokütlenin, gazlaştırma ajanı olarak hava, oksijen veya buhar kullanılarak kısmi oksidasyonu ile başlayan birçok temel reaksiyonu içerir. Gazlaştırmada birçok reaktif kullanılmasının yanı sıra oluşan reaksiyonlar da çok çeşitlidir. Bu reaksiyonlar, bünye neminin hızlı buharlaşması, yüksek karbonlu organik bileşiklerin uzaklaşması, ağır hidrokarbonların parçalanması, piroliz ve buhar reforming işlemi olarak sıralanabilir. Oluşan temel gaz ürünlerin (CO, H₂, CH₄, CO₂, H₂O) yanı sıra diğer gaz ürünler (CH_s), katran, katı ürünler, inorganik bileşikler ve kül oluşmaktadır. Gazlaştırma işleminde oluşan gazın kompozisyonu gazlaştırma prosesine, gazlaştırma ajanına ve hammaddenin kompozisyonuna bağlıdır (Feng ve ark. 2004).

Gazlaştırma sırasında gerçekleşen temel reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (McKendry 2002c).



Ayrıca oluşan CO ve H₂, su-gaz yer değiştirme ve metanasyon gibi yan reaksiyonlar da oluşturabilir.

Biyokütlenin enerjiye dönüşüm yöntemlerinden en gelecek vadeden yöntem, oluşan gaz ürünün motorlarda veya türbinlerde doğrudan yanabilmesinden dolayı gazlaştırmadır. Standart gazlaştırma teknolojisi, oksijenin stokiyometrik oranından az olarak tüketildiği biyokütlenin kısmi oksidasyonudur. Oksidasyon sonucunda temel bileşenleri H₂, CO ve CO₂ olan bir gaz karışımı

oluşmaktadır. Diğer bir alternatif yöntem ise biyokütlenin buhar ile muamele edildiği buhar reforming işlemidir. Bu durumda ise, fazla miktarda H₂ ve CH₄ gaz karışımı oluşmaktadır. Diğer yöntemlerden biri ise gazlaştırma ajanı olarak hava-CO₂ karışımının kullanıldığı prosestir.

Klasik gazlaştırma yöntemlerinde birçok kısıtlayıcı etken vardır. En önemlisi, içerdiği katran ve katı üründen dolayı elde edilen gaz ürünün kalitesi oldukça düşüktür. Bundan dolayı istenilen kalitede ürün elde etmek için oldukça maliyetli olan saflaştırma tekniklerine gereksinim duyulmaktadır. Ayrıca klasik gazlaştırma yöntemlerinde kurutma için de ek maliyet olmaması açısından kuru biyokütle kullanılmaktadır ve bu da kullanılacak hammaddenin çeşidini azaltmaktadır (McKendry 2002c).

2.4.2.3 Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, düşük sıcaklık ve yüksek basınçta katalizör eşliğinde gerçekleşen termokimyasal bir yöntemdir. Pirolize göre daha düşük sıcaklıklarda ve basınçlarda hidrojen ilavesiyle gerçekleşir. Sıvılaştırmada kullanılan reaktörler daha karmaşık olduğundan bu yöntemin uygulanması çok yaygın değildir (Kumar ve ark. 2015).

2.4.3. Biyolojik Yöntemler

Biyokütlenin biyolojik yöntemlerle enerji içeriği yüksek maddelere dönüşümü fermantasyon ve oksijensiz sindirim adı verilen iki ayrı yöntemle gerçekleştirilmektedir. Fermantasyon birçok ülkede şeker pancarı, şeker kamışı, şeker içeriği yüksek ve buğday, darı gibi nişastalı bitkilerin etanole dönüştürülmesiyle büyük ölçekli uygulanan bir prosestir. Biyokütle şekerli bileşenlere dönüştürüldükten sonra, şeker, enzim eşliğinde etanole dönüşmektedir. Fermantasyon prosesinde dönüşmeden kalan atık küspe hayvan yemi olarak kullanılmaktadır.

Oksijensiz sindirim ise organik maddenin doğrudan CH₄, CO₂ ve az miktarda da H₂S çe zengin biyogaz adı verilen gaza dönüştürülmesidir.

Oksijensiz ortamda bir bakteri tarafından gaz ürüne dönüştürülen biyokütlenin alt ısıl değeri %20-40 azalmaktadır. Bu proses ticari olarak kanıtlanmış olup çoğunlukla %80'in üzerinde su içeriğine sahip biyokütle kaynaklarının muamele edilmesi için kullanılmaktadır. Elde edilen biyogaz, doğrudan gaz türbinlerinde veya içerdiği CO₂'nin uzaklaştırılıp iyileştirilmesinden sonra doğal gaz kalitesinde kullanılmaktadır (McKendry 2002b).

2.4.4. Kimyasal Tarım Prosesleri

Yüksek oranda yağa sahip olan yağlı tohum bitkileri, transesterifikasyon veya esterifikasyon yöntemiyle biyodizel adı verilen dizele eşdeğer yakıtı dönüştürülmektedir. Bitkisel yağların enerji içeriği 39,3-40,6 MJ/kg arasındadır. Biyodizel üretiminde kullanılan birçok yağlı tohum mevcut olup en yaygın olanı kolzadır. Diğer hammaddeler hurma yağı, ayçiçek yağı, soya yağı ve atık yağlardır. Dünyada, 1,8 milyon ton kapasiteye sahip yaklaşık 85 biyodizel fabrikası bulunmaktadır. Filipinler'de, dizel hindistan cevizi yağı ile karıştırılmakta ve traktör ve kamyonlarda yakıt olarak kullanılmaktadır (Korbitz 1998).

3. HİDROJEN

Güneş ve diğer yıldızların termonükleer tepkime vermesi sonucunda ortaya çıkan ısının kaynağı hidrojen olup, evrenin temel enerji kaynağıdır. Hidrojen “su yaratıcı” anlamında bir sözcüktür. Saf hidrojen (H₂) yapay bir maddedir; doğal olarak yeryüzü atmosferinde sadece 1 ppm gibi eser miktarlarda bulunur, ancak Jüpiter’in %75’i, evrendeki atomların %90’ı hidrojendir. En çok da güneşin yapısında bulunur (Demirtaş 2010). Hidrojen, dünyada en hafif ve en bol bulunan element olmasına rağmen, doğal olarak gaz formunda bulunmaz. Her zaman diğer elementlerle birleşmiş durumdadır. Su, bu durumun en yaygın örneklerindedir. Ayrıca, benzin, doğal gaz, metanol ve propan gibi organik bileşiklerin içerisinde de bulunmaktadır. Dolayısıyla, hidrojen içeren kaynakların parçalanması hidrojen eldesinin tek yoludur. Yani hidrojen birincil bir enerji kaynağı değil, elektrik gibi bir enerji taşıyıcısıdır (Zhang 2008).

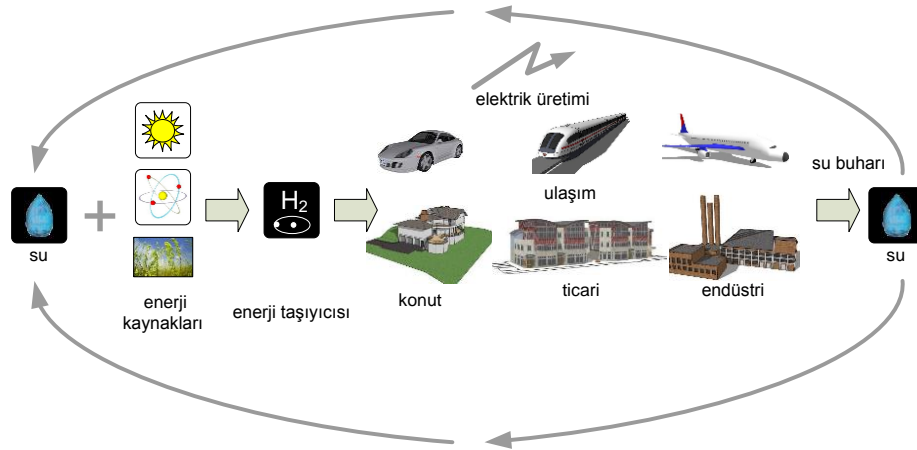
Hidrojen ilk defa 1766 yılında İngiliz fizikçi Henry Cavendish tarafından bulunmuştur. 1781’de Antoine-Laurent de Lavoisier tarafından havada yandığı zaman su meydana geldiğinden Yunanca su anlamına gelen ‘hidro’ ile oluşum anlamındaki ‘genes’ terimlerinin birleştirilmesiyle ‘hidrojen’ adı verilmiştir. İlk hidrojen gazı 1782’de Jacques Charles tarafından demirin sülfürük asitle reaksiyona girmesiyle üretilmiş ve elde edilen hidrojen havadan daha hafif olması nedeniyle balonlarda kullanılmıştır. Hidrojen, geçmişten yakın zamana kadar endüstriyel bir kimyasal madde olarak kullanılmıştır; en yaygın kullanım alanı ise rafinerilerde ham petrolün işlenmesi prosesleridir (Züttel ve ark. 2008).

3.1. Hidrojen Enerjisi

Birçok seçenek arasında, çevre dostu ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olan hidrojen, dünya çapında son yıllarda ilgi görmektedir (Guo ve ark. 2010). Hidrojen, petrokimya ve kimya endüstrilerinde çok önemli bir hammaddedir. Günümüzde hidrojenin yakıt olarak kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Yenilenebilir kaynaklardan hidrojen üretiminin fosil yakıtlara kıyasla birçok

avantajı vardır. Fosil yakıtlardan elde edilen hidrokarbonların çoğu hidrojen üretim proseslerinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerle gerçekleştirilen hidrojen üretimi etkin, temiz ve sürdürülebilir olmamasının yanı sıra CO₂ emisyonlarının da artmasına neden olmaktadır (Zhang 2008).

Hidrojen hem çevresel hem de ekonomik açılarından geleneksel fosil yakıtların yerini alacak bir enerji kaynağı olarak düşünülmektedir. Şekil 3.1’de hidrojen enerji sisteminin şematik diyagramı verilmektedir (Barbir ve Ulgiati 2008). Bu sistemde, hidrojen (ve oksijen) güneş, nükleer ve fosil gibi birincil enerji kaynağı ve suyun var olduğu endüstriyel ölçekli fabrikalarda üretildikten sonra eski madenler, mağaralar veya uygun bir yerde depolanır. Kullanılacağı zaman boru hatlarıyla transfer edilir ve elektrik enerjisi üretiminde, ulaşımda, endüstride veya ticari diğer sektörlerde yakıt veya enerji taşıyıcısı olarak kullanılır. Sistemde yalnızca geri dönüştürülebilir su veya su buharı oluşur. Su veya su buharı, hidrojenin tekrar üretilebilmesi için nehir, yağmur, göller veya okyanuslara deşarj edilerek geri dönüşümü sağlanır. Üretilen oksijen doğrudan atmosfere verilebildiği gibi yakıt pillerinde (hava yerine) elektrik üretimi için kullanılmak üzere fabrikalara gönderilir (Veziroğlu 2007).



Şekil 3.1. Hidrojen enerjisi sistemi (Barbir ve Ulgiati 2008)

Hidrojenin gelecekteki en yaygın kullanımının ulaşım sektöründe olacağı ve bundan dolayı çevresel kirliliğin azalacağı düşünülmektedir. Araçlar, benzinle çalışan motorlara oranla üç kat daha verimli olan hidrojen yakıt pilleri ile çalıştırılabilir. Günümüzde enerji tüketiminin sadece %3’ü hidrojen enerjisi ile

karşılırken bu oranın ileriki yıllarda artacağı umut edilmektedir (Barbir ve Ulgiati 2008). Hidrojen bilinen tüm yakıtlar içerisinde birim kütle başına en yüksek enerjiye içeriğine sahiptir. 44 MJ/kg enerji içeriğine sahip benzin ile karşılaştırıldığında hidrojenin enerji içeriği (120 MJ/kg) çok daha yüksektir (Lalaurette ve ark. 2009). 1 kg hidrojen 2,1 kg doğal gaz veya 2,8 kg petrolün sahip olduğu enerjiye sahiptir. Ancak birim enerji başına hacmi yüksektir. Hidrojen petrol yakıtlarına göre ortalama %33 daha verimli bir yakıttır (Demirtaş 2010).

3.2. Hidrojenin Özellikleri

Hidrojen, atom sayısı 1,00797, atom ağırlığı ise 1 olan ve tüm elementler arasında en hafif olanıdır. Normal şartlar altında renksiz, kokusuz, havanın 1/14'ü kadar bir yoğunluğa sahip, metalik olmayan, tatsız ve yanıcı bir gazdır. Hidrojen serbest bırakıldığında, çok hızlı bir şekilde ortama yayılmaktadır. Kritik sıcaklığı düşük olduğundan metan ve propan gibi gazlara göre sıvılaştırmak daha zordur (Çizelge 3.1) (Abbasi ve Abbasi 2011). Evrenin kütlece %75'ini ve atom sayısı açısından %90'ını oluşturmasına rağmen moleküler halde kayda değer bir miktarda serbest olarak bulunmaz. Hidrojenin çoğu su, hidrokarbonlar ve biyokütlenin yapısında bulunup bu kaynaklardaki hidrojeni serbest bırakabilmek için biyolojik, termokimyasal ve elektrokimyasal proseslerin gerçekleştirilmesi gerekmektedir (Susanti ve ark. 2014). Dünyada çok fazla miktarda bulunan bu elementin yakıt kaynağı olarak tercih edilmesinin önemli nedenleri, benzine göre daha yüksek verimli olması ve temiz bir enerji kaynağı olmasıdır. Öte yandan doğada bulunan sudaki hidrojenin ayrıştırılması gereklidir ve bu da ayrı bir enerji kullanımını gerektirmektedir. Ayrıca hidrojenin depolanmasında küçük hacimli depolama sistemleri henüz geliştirilmemiştir (McCay 2014).

Çizelge 3.1. Hidrojenin bazı fiziksel özellikleri (Abbasi ve Abbasi 2011)

Özellik	Değer
Molekül ağırlığı	2,01594
Gazın yoğunluğu (0°C ve 1 atm'de)	0,08987 kg/m ³
Katının yoğunluğu (-259°C'de)	858 kg/m ³
Sıvının yoğunluğu (-253°C'de)	708 kg/m ³
Erime sıcaklığı	-259°C
Kaynama sıcaklığı (1 atm'de)	-253°C
Kritik sıcaklığı	-240°C
Kritik basıncı	12,8 atm
Kritik yoğunluğu	31,2 kg/m ³
Erime ısısı (-259°C'de)	58 kJ/kg
Buharlaştırma ısısı (-253°C'de)	447 kJ/kg
Isıl iletkenlik (25°C)	0,019 kJ/(m°C)
Viskozite (25°C)	0,00892 cP
Gazın ısı kapasitesi (25°C)	14,3 kJ/(kg°C)
Sıvının ısı kapasitesi (-256°C'de)	8,1 kJ/(kg°C)
Katının ısı kapasitesi (-259,8°C'de)	2,63 kJ/(kg°C)

Çizelge 3.2'de hidrojenin yanma tehlikesinde önem arz eden özellikleri benzin ve metaninkilerle birlikte karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Düşük yoğunluk ve yüksek difüzyon katsayısı, kaçak sırasında yakıtın daha hızlı yayılmasını sağladığından yangın sırasında daha güvenli bir yakıt haline gelir. Yüksek özgül ısı, yakıt herhangi bir ısıya maruz kaldığında sıcaklığının daha yavaş artmasına olanak sağladığından yakıtın daha güvenli olmasını sağlar. Yanma limitinin geniş olması, yanma sıcaklığının düşük, alev sıcaklığının düşük ve patlama enerjisinin düşük olması yakıtın daha güvenli olmasını sağlamaktadır.

Çizelge 3.2. Hidrojenin diğer yakıtlarla karşılaştırılması (Veziroğlu ve Şahin 2008)

Özellik	Hidrojen	Benzin	Metan
Yoğunluk ^a (kg/m ³)	0,084	4,40	0,65
Havadaki difüzyon katsayısı ^a (cm ² /s)	0,610	0,05	0,16
Sabit basınçtaki özgül ısı ^a (J/gK)	14,89	1,20	2,20
Havadaki yanma limiti (hacimsel, %)	4,0-75,0	1,0-7,6	5,3-15,0
Yanma sıcaklığı (°C)	585	228-471	540
Havadaki alev sıcaklığı (°C)	2045	2197	1875
Patlama enerjisi ^a (g TNT/kJ)	0,17	0,25	0,19

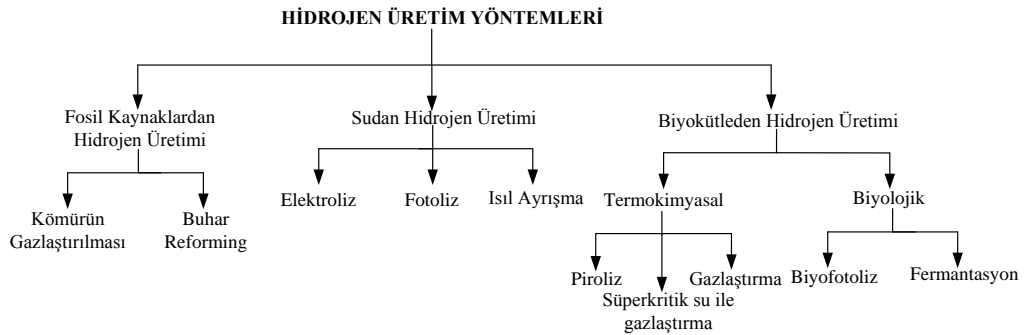
^aStandart koşullarda

Çizelge 3.2'deki yakıt özellikleri, yakıtın toksisitesi ve yandığı zaman herhangi bir zararlı emisyon (CO, SO_x, NO_x, HC; PM) oluşturmadığı göz önünde bulundurulduğunda, hidrojenin en güvenli ve zararsız yakıt olduğu sonucuna varılabilir (Veziroğlu ve Şahin 2008).

3.3. Hidrojen Üretim Yöntemleri

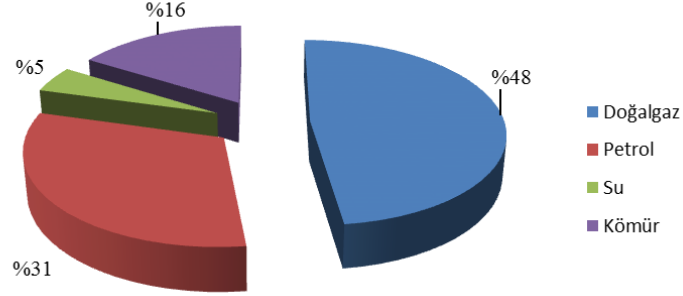
Hidrojen, suyun elektrolizinden, doğrudan fosil yakıtlardan veya yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilir.

Genel olarak hidrojen üretim yöntemleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.



Şekil 3.2. Hidrojen üretim yöntemleri (Veziroğlu ve Şahin 2008)

Günümüzde hidrojen üretiminde kullanılan kaynaklar ve oranları Şekil 3.3'de verilmektedir.



Şekil 3.3. Hidrojen üretiminde kullanılan kaynaklar (Abbasi ve Abbasi 2011)

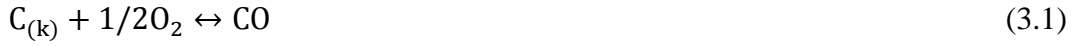
Şekilde görüldüğü gibi, hidrojen üretiminde kullanılan en yüksek paya sahip kaynaklar doğalgaz ve petroldür

3.3.1. Fosil Kaynaklı Yakıtlardan Hidrojen Üretimi

Günümüzde endüstride kullanılan hidrojenin büyük bir çoğunluğu doğal gazın reforming işlemi ile üretilmektedir. Bunun nedeni doğal gazın çok ve dünyada yaygın olarak bulunması, fosil kaynaklar içerisinde en yüksek hidrojen içeriğine sahip olması ve üretimin maliyetinin düşük olmasıdır. Üretim kapasitesi olarak buhar reforming işleminden hidrojen üretimini sırasıyla benzinin kısmi oksidasyonu ve kömürün buhar ile gazlaştırılması teknolojileri izlemektedir. Bu süreçlerde hidrojen kaynağı yalnızca fosil yakıtın kendisi değil, ayrıca yakıtın reaksiyona girdiği sudur. Bu temel proseslerin dışında çok yaygın olmamakla birlikte endüstriyel ölçekte hidrojen üretiminin gerçekleştirildiği diğer prosesler doğal gaz ve daha yüksek hidrokarbonların ısıl parçalanması, elektrokimyasal yer değiştirme ile kömürün gazlaştırılması ve yüksek sıcaklık elektroliziyle kömürün gazlaştırılmasıdır (Steinberg 2009).

3.3.1.1 Kömürün gazlaştırılması

Kömürün gazlaştırılmasıyla hidrojen üretimi en eski üretim yöntemi olup bu yöntemde kömür kısmi oksidasyonla katı fazdan gaz faza dönüşür. Ede edilen gaz karışımı %60 hidrojen ve yüksek miktarda CO içerir. Fazla hava gerektiren yanma teknolojisinin tersine bu proseste, yanma için gerekli olan teorik oksijenin %20-70 arasındaki miktarı sisteme kontrollü olarak beslenir. Bununla birlikte su buharı da sisteme beslenir. Kömürün içindeki karbon su ve oksijen ile reaksiyona girerek CO ve H₂ oluşur. Reaksiyon koşullarına göre katran, çar ve fenolik bileşikler de oluşmaktadır (Rezaiyan ve Cheremininoffi 2005).



Bu yöntem, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi (yaklaşık 900°C ve üstü), kirlilikler yaratması ve maliyetinin yüksek olması nedenlerinden fazla tercih edilmez (Anonim 2013). Ayrıca kömürün yapısından gelen ve proses sonucunda çevreye zararı bulunan SO_x, NO_x ve partiküllü maddelerin uzaklaştırılması gerekmektedir (Rezaiyan ve Cheremininoffi 2005).

3.3.1.2 Buhar reforming

Son yıllarda hidrokarbonların buhar reforming işlemi, H₂ ve sentez gazı (H₂ ve CO karışımı) üretimi için en yaygın ve etkin kullanılan tekniktir. Proses temel olarak hidrokarbon ve su buharı karışımının katalitik olarak H₂ ve H₂/CO gaz karışımına dönüştürülmesini içermektedir. Proseste yalnızca karbon oluşmaksızın daha sonra karışımdan kolayca buharlaştırılabilen hafif hidrokarbonlar (metan, nafta ve hafif fuel oil) kullanılmaktadır. Metanın kullanılması durumunda hidrojenin yarısı sudan, nafta kullanılması durumunda ise %64,5'i sudan gelmektedir.

Doğal gazın (metan) buhar reforming işlemi, metanın su buharı ile reaksiyona girerek sentez gazı (H₂ ve CO) oluşturmasıyla gerçekleşir. Bu

reaksiyonun yanında oluşan CO ile H₂O reaksiyona (su-gaz yer değiştirme reaksiyonu) girerek CO₂ ve H₂ oluşturur.

Proses üç temel adımdan oluşmaktadır: (1) sentez gazı oluşumu, (2) su-gaz yer değiştirme reaksiyonu, (3) gazın saflaştırılması. Tipik bir buhar reforming reaktörünü terk eden gazın hacimsel içeriği; %74 H₂, %18 CO, %6 CO₂, %2 CH₄'tür. Çeşitli yöntemlerle gaz karışımından ayrılan H₂'nin saflığı %97-98 arasındadır (Steinberg 2009).

3.3.2. Suyun Ayrıştırılmasıyla Hidrojen Üretimi

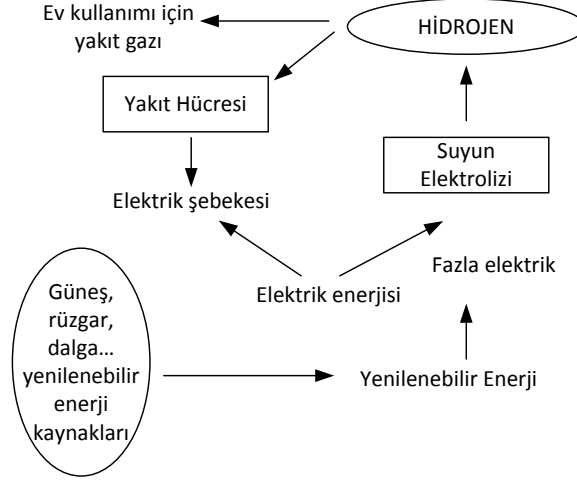
Hidrojen suyun ayrışması prensibi ile farklı yöntemlerle elde edilebilmektedir. Elektrolitik prosesler kolay olmalarına rağmen, enerji tüketiminin fazla olmasından dolayı işletim maliyetleri yüksektir. Elektrik enerjisinin maliyeti düşük olmadıkça veya güneş, rüzgar, gel-git ve nükleer enerji kaynaklarından elde edilmedikçe, hidrojenin elektrolizden fazla miktarlarda yakıt amaçlı olarak elde edilmesi oldukça zordur (Zhang 2008).

3.3.2.1 Elektroliz

Suyun elektrik enerjisiyle hidrojen ve oksijene ayrılmasına elektroliz adı verilmektedir.

Suyun elektrolizi 200 yıldır bilinse de, dünyadaki hidrojen üretiminin yalnızca %4 gibi az miktarı bu yöntemle gerçekleştirilmektedir. Diğer yöntemlerle kıyaslandığında, suyun elektrolizi ile %99,9'dan yüksek saflıkta hidrojen elde edilebilmektedir ve elektronik bileşenlerin üretimi gibi oldukça hassas sistemler için bu kadar yüksek saflıkta hidrojene gereksinim duyulmaktadır. Suyun elektrolizi ile elde edilen hidrojen genellikle, roket, uzay gemisi, elektronik ve gıda gibi az miktarda hidrojene gereksinim duyan endüstrilerde kullanılmaktadır. Suyun elektrolizi, kullanılan elektriğin rüzgar, güneş, hidrolik enerji gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilmesi durumundaki hidrojen üretimi için oldukça avantajlıdır. Bu yöntemle elde edilen hidrojen depolanarak yakıt

pillerinde elektrik enerjisi elde etmek veya ısıtma uygulamaları için yakıt gazı olarak kullanılmaktadır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi için kavramsal bir enerji sistemi (Santos ve Sequeira 2013)

Suyun elektrolizinde, bir yakıt hücresindeki reaksiyonların tersi reaksiyonlar gerçekleşir. Elektrolizler genellikle kullanılan elektrolite göre sınıflandırılır. Çok bilinen ve yaygın olarak kullanılan bir elektroliz sistemi %25'lik potasyum hidroksit çözeltisi içeren alkali elektrolizerlerdir. Diğer bir elektrolizer polimer membran elektrolitlerin (PEM) kullanıldığı sistemlerdir. Alkali elektrolizerlere göre çok yeni bir teknoloji olan PEM yakıt hücrelerinin veriminin daha düşük olmasına rağmen özellikle değişken üretimlerin yapıldığı küçük fabrikalarda kullanılmaya başlanmıştır. Büyük işletmeler alkali sistemleri tercih etmektedirler. PEM yakıt pillerinin ters çalıştırılmasıyla hidrojen elde edilse de, elektrik ve hidrojen üretim koşulları oldukça farklıdır (Santos ve Sequeira 2013).

3.3.2.2 Fotoliz

Bu teknolojiye, güneş ışığından önce elektrik, sonra da bu elektriği kullanarak sudan hidrojen ve oksijen elde edilmesi işlemleri tek bir proste birleştirilmiştir. Elde edilen çıktı, fotovoltaik hücrelerden elektrik veya

elektrolizlerden hidrojen olabilmektedir. Bu sistemler, geleneksel iki adımlı sistemler ile kıyaslandığında, elektrolitik hidrojenin üretimi için maliyeti azaltması açısından avantajlıdır (Anonim 2013).

3.3.2.3 Isıl ayrışma

Suyun ısıl ayrışması 3000°C civarında gerçekleşmektedir. Bu sıcaklıklara ancak ısıl plazma ile ulaşılabilir. Bu sıcaklıkta, suyun %10'u bozunmakta ve kalan %90'ı geri dönüştürülmektedir. Ayrışma sonucundaki gaz bileşenlerinin ayrılması iki şekilde gerçekleşir. Sıcaklığın 800 K'e aniden düşürülmesi veya bileşenlerden birinin örneğin oksijeninin bir yarı geçirgen membran vasıtasıyla sıcak reaksiyon ortamından ayrılması (Boudesocque ve ark. 2006).

3.3.3. Biyokütleden Termokimyasal Yöntemlerle Hidrojen Üretimi

Biyokütleden hidrojen üretimi fosil yakıtlardan hidrojen üretimine benzer olup oluşan gaz temel olarak H_2 , CO, CO_2 ve CH_4 'den oluşur.

Fosil yakıtların temel bileşenleri C ve H olup yakıtın yapısından gelen kükürt veya rafine sırasında ilave edilmiş kurşun, alkol gibi bileşenleri de içermektedir. Fosil yakıtların yanması CO_x , SO_x , NO_x , ve CH gibi gazların ve katran, kül ve diğer zararlı partiküllerin atmosfere verilmesine neden olmaktadır. Biyokütleden çıkan CO_2 ise sera gazlarıyla kıyaslandığında "nötral"dir, yani atmosferdeki CO_2 konsantrasyonunu artırmaz. Oluşan CO_2 , fotosentez yoluyla atmosferdeki bitkilerin bünyelerine tekrar girmektedir.

Biyokütlerdeki hidrojen ağırlıkça yaklaşık %6-6,5 kadar olup bu miktar doğal gazda %25 civarındadır (Veziroğlu ve Şahin 2008). Hidrojen üretimi için kullanılan bazı biyokütle çeşitleri ilgili dönüşüm teknolojileriyle birlikte Çizelge 3.3'de verilmektedir (Barbir ve Ulgiati 2008).

Çizelge 3.3. Hidrojen üretimi için kullanılan bazı biyokütle çeşitleri ve dönüşüm teknolojileri
(Barbir ve Ulgiati 2008)

Biyokütle	Dönüşüm Teknolojisi
Badem kabuğu	Buhar ile gazlaştırma
Ananas kabuğu	Buhar reforming işlemi
Kauçuk	Süperkritik gazlaştırma
Pirinç kabuğu, Buğday kabuğu	Piroliz
Mikroalg	Gazlaştırma
Fıstık kabuğu	Piroliz
Çay atığı	Piroliz
Akçaağaç kabuğu çamuru	Süperkritik gazlaştırma
Nişasta çamuru	Süperkritik gazlaştırma
Belediye atığı	Süperkritik gazlaştırma
Kağıt lignini	Buhar ile gazlaştırma
Kağıt ve kağıt hamuru atığı	Mikrobiyal dönüşüm

3.3.3.1 Piroliz

Biyokütle pirolizinde katran denilen petrole benzer bir sıvı elde edilir; petrolden farkı biyokütlerde bulunan karbonhidratlar ve lignin nedeniyle çok reaktif oksijenli bileşikler içermesidir. Bu bileşikler ve hidrojen çeşitli ürünlere dönüştürülebilir. Elde edilen katran verimi reaktör tipi ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Pirolizden etkin bir şekilde hidrojen elde edilebilmesi için farklı yöntemler uygulanmaktadır. Örneğin metal tuzlarının (Ni ve Fe gibi) biyokütleye emdirilmesiyle doğrudan piroliz gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemde elde edilen katranın verimi azalmakta, içeriği değişmekte ve elde edilen hidrojenin gaz karışımı içerisindeki hacimsel oranı %38'e kadar artmaktadır. Bu yöntemin dışında, pirolizden elde edilen katranın gazlaştırılmasıyla hidrojen üretimi, katranın katalitik buhar reforming, hızlı pirolizin ardından buhar reformasyonu, pirolizden elde edilen katran ve çar karışımının buhar ile gazlaştırılması, buhar-Fe prosesi ile

piroliz, katranın sıvı faz reformingi gibi yöntemlerle hidrojen eldesi gerçekleştirilmektedir (Bhaskar ve ark. 2013).

3.3.3.2 Gazlaştırma

Biyokütleden birçok farklı hidrojen üretim yöntemleri geliştirilmiş ve hala geliştirilmektedir. Bunlardan en yaygın olanı gazlaştırma teknolojisidir. Bu yöntemde, katı biyokütle bir gazlaştırma ajanı (buhar, hava (kısmi oksidasyon) veya oksijen) ile reaksiyona girerek H_2 , CH_4 , CO ve CO_2 'den oluşan gaz karışımı oluşmaktadır. Bunun yanında istenmeyen katran da oluşur (Bhaskar ve ark. 2013). Klasik gazlaştırmada kullanılacak biyokütlenin içereceği nem miktarının %35'in altında olması gerektiğinden daha yüksek nem içerikli biyokütlenin kullanılması kurutma maliyetinin artmasına neden olmaktadır (Zhang 2008). Biyokütlenin gazlaştırılması için uygulanan pek çok yöntem olup bu yöntemler Şekil 3.5'de özetlenmektedir (Bhaskar ve ark. 2013).



Şekil 3.5. Biyokütleden hidrojen üretimi için uygulanan farklı gazlaştırma teknolojileri (Bhaskar ve ark. 2013)

3.3.3.3 Hidrotermal gazlaştırma

Hidrotermal gazlaştırma, nem içeriği yüksek olan biyokütlenin su ile kritik altı veya kritik üstü koşullarında reaksiyona girerek temel olarak gaz ürün oluşturmasıdır. Reaksiyon koşullarına bağlı olarak sıvı ve katı ürünler de oluşmaktadır. Fazla suyun ortamdaki varlığından dolayı, 600°C ve daha yüksek sıcaklıklarda, klasik gazlaştırmada oluşan sentez gazı yerine H₂ ve CO₂ oluşur. Ayrıca az miktarda metan (CH₄) ve çok az miktarda da CO oluşmaktadır. Süperkritik su ile biyokütlenin gazlaştırılması, bir miktar suyun hidrojene dönüştüğü, biyokütlenin yüksek basınçlı buhar reforming işlemi olarak kabul edilebilir (Kruse ve Gawlik 2003).

3.3.4. Biyokütleden Biyolojik Yöntemlerle Hidrojen Üretimi

Biyokütleden hidrojen üretimi için uygulanan biyolojik yöntemler en genel haliyle karanlıkta fermantasyon ve fotofermantasyon olarak ikiye ayrılmaktadır. Diğer proseslerden farklı olarak kullanılan mikroorganizmalar daha ılımlı koşullara dayanıklıdır. Mikroorganizmalardan hidrojen üretiminde genellikle nitrojenaz, Fe-hidrojenaz veya NiFe-hidrojenaz gibi enzimler kullanılmaktadır (Martinez-Merino ve ark. 2013).

En çok kullanılan hammaddelerden biri konsantre organik atık sudur. Yeni tekniklerden biri olan karbonhidrat gibi substratların bakterilerle beraber fermantasyonu sonucunda hidrojen ve karbon dioksit açığa çıkmaktadır. Katı belediye atıkları ve çamurumsu atıklar kullanılarak düşük voltajlı elektrik akımı ile metan oluşumu azaltılıp büyük miktarlarda hidrojen elde edilmektedir. *R. rubrum* ve *R. capsulatus* gibi fototropik bakteriler hidrojen üretimi için en yaygın olarak kullanılmaktadır (Barbir 2008).

3.3.4.1 Karanlıkta fermantasyon

Bu yöntemde anaerobik bakteriler ve yeşil alg gibi bazı mikroalgler kullanılır ve çalışma sıcaklığı 303-353 K arasındadır. Elde edilen hidrojenin miktarı ve saflığı kullanılan mikroorganizmanın izlediği izyoluna bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, model substrat olarak glikoz kullanıldığında, son metabolit asetik asitse, 1 mol glikoz başına 4 mol H₂ üretilebilir. Önemli olan parametreler hidroliz süresi ve pH değeridir. Hidrojenin yanı sıra CO₂, CO, CH₄ ve H₂S gazları da oluşmaktadır (Martinez-Merino ve ark. 2013).

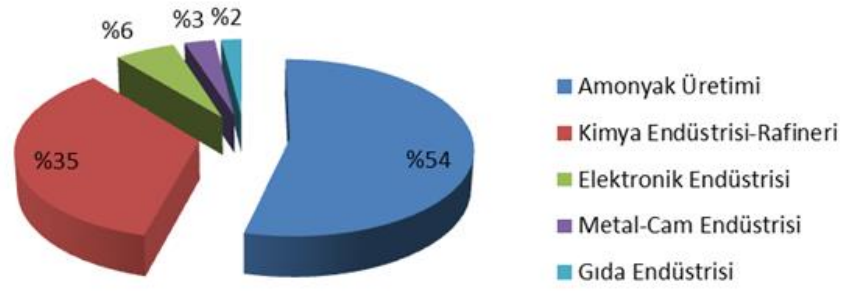
3.3.4.2 Fotofermantasyon

Bu yöntemde üç çeşit fototrof mikroorganizma kullanılmaktadır: aerobik yeşil alg, mavi-yeşil alg ve gram negatif prokaryotlar. Proses kırmızı ötesi ışık kullanılarak az miktarda azot altında gerçekleştirilir. Yüksek enerji gereksinimi, düşük H₂ verimi ve yan metabolik reaksiyonların fazla olası dezavantajlarından dolayı hala üzerinde çalışılan bir tekniktir (Martinez-Merino ve ark. 2013).

3.4. Hidrojenin Kullanım Alanları

Hidrojenin kimyasal sentezlerde reaktif olarak, gıda endüstrisinde, rafinerilerde ve taşımacılık gibi birçok sektörde sayısız kullanım alanı vardır. Bu sektörlerden, yaklaşık %40'ı kimyasal sentezlerde, %40'ı rafinerilerde, %20'si ise enerji dahil diğer sektörlerde kullanılmaktadır. Örneğin, amonyak ve metanolün sentezinde, ağır ham yağın işlenmesinde, yeniden formüle edilmiş benzinin üretiminde, dizel yakıt kükürdünün giderilmesinde, yemeklik yağların katalitik hidrojenasyonunda, hayvan yemi veya sabun üretiminde kullanılan yenemeyen yağların hidrojenasyonunda ve yakıt pili uygulamalarında kullanılmaktadır (Susanti ve ark. 2014).

Günümüzde hidrojenin kullanıldığı sektörler Şekil 3.6'da verilmektedir (Chaubey ve ark. 2013).



Şekil 3.6. Hidrojenin kullanıldığı sektörler (Chaubey ve ark. 2013)

Ayrıca, hidrojen, fosil yakıtlara olan bağımlılığın ve çevre kirliliğinin azalmasını minimum seviyeye düşürme potansiyeline sahip gelecek vadeden bir enerji taşıyıcısıdır (Susanti ve ark. 2014).

3.5. Hidrojen Enerjisinin Avantaj ve Dezavantajları

3.5.1. Avantajları

- ✓ Hidrojen, yenilenebilir enerji kaynakları da dahil olmak üzere birçok enerji kaynağından üretilebilir.
- ✓ Hidrojen, SO₂, CO, CO₂ emisyonları ve uçucu organik üretmez. Hidrojenin yanması veya yakıt hücresinde tüketilmesi sonucu son ürün olarak sadece su oluşur. Yanma yüksek sıcaklıkta olursa havadaki azot ve oksijenden NO_x oluşabilir. Ancak bu sorun diğer yakıtlarla aynıdır ve kontrol edilebilir.
- ✓ Dünyada en çok bulunan elementtir.
- ✓ Çok verimlidir. Hidrojenin oksijenle reaksiyonu oldukça hızlıdır.
- ✓ Yenilenebilir bir kaynaktır. Sudaki hidrojen, suyun tekrar ayrıştırılmasıyla veya biyokütle gibi sudan gelen hidrojen içeriğine sahip kaynaklardan elde edilebilir.
- ✓ Hidrojen boru hatları veya tankerler ile büyük mesafelere taşınabilir (birçok durumda elektrikten daha ekonomik ve verimlidir). Hidrojen diğer yakıtlardan farklı güvenlik donanımı ve prosedürü gerektirse de daha fazla

tehlikeli değildir. Hidrojen güvenlik sıralamasında propan ve metanın (doğal gaz) arasındadır. Yangın tehlikesi ve zehirlilik dikkate alındığında hidrojen en güvenilir yakıttır.

- ✓ Hidrojen enerjisinin sera gazı emisyonu sıfır olduğundan küresel ısınmaya neden olmaz.
- ✓ Hidrojen gaz şeklinde (büyük ölçekli depolamada), sıvı şeklinde (hava ve uzay ulaşımında) veya metal hidrit şeklinde (araçlar ve diğer küçük ölçekli depolamada) depolanabilir (Demirtaş 2010; Zhang 2008).

3.5.2. Dezavantajları

- ✓ Hava ile karıştığında düşük konsantrasyonlarda kolayca yanabilir. Bu durum güvenlik önlemlerini arttırmayı gerektirir.
- ✓ Hidrojen molekülü, doğal gaz ve benzine göre daha küçük olduğundan, aynı miktarını depolamak için büyük hacimli kaplar gerekir.
- ✓ Hidrojen, çeliği erittiğinden borular, kompresörler, depolama tankları ve taşınım ekipmanlarının tasarımında problemler ortaya çıkabilir.
- ✓ Hidrojen, ikincil bir enerji kaynağı olup üretimi için mutlaka başka bir enerji kaynağının kullanılması gerekmektedir.
- ✓ Hidrojenin sıvı formda depo edilmesi zordur. Çok düşük sıcaklıklar gerekir (McCay 2014).

3.5.2.1 Hidrojenin depolanması

Hidrojenin depolanması üç farklı aşamada önem teşkil etmektedir: üretimden sonra, taşınım ve kullanım sırasında. Hidrojenin ekonomik olarak depolanabilmesi ile üretimi sırasındaki enerjiyi yönetme problemleri de azalacaktır. Ayrıca, hidrojenin etkin ve ekonomik bir şekilde depolanmasıyla rüzgar ve güneş gibi sürekliliği olmayan enerji kaynaklarının hidrojene dönüştürülmesi oldukça etkin olacaktır. Hidrojen yerin altında mağara, boşalan petrol ve doğal gaz rezervlerinde depolanabilir. Kriyojenik sıcaklıklara ve yüksek basınca dayanıklı, güvenli, düşük maliyetli, kaçak riski teşkil etmeyen kaplarda da

gaz veya sıvı formda depolanabilir. Ayrıca metal hidrit adı verilen sistemlerde de depolanabilmektedir. Bu yöntem son yıllarda geliştirilmiş olup uygun koşullar için çalışmalar hala sürmektedir (McCay 2014).

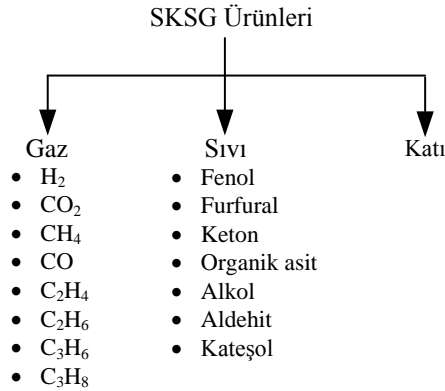
4. SÜPERKRİTİK SU İLE GAZLAŞTIRMA

İlk kez Modell ve arkadaşları tarafından 1978'de uygulanmaya başlayan süperkritik su ile gazlaştırma (SKSG) geleneksel gazlaştırmaya alternatif bir yöntemdir (Gadhe ve Gupta 2007). Biyokütlenin süperkritik suda gazlaştırılması kurutma basamağına ihtiyaç duyulmaması, yüksek gazlaştırma etkinliği ve gaz ürünün içindeki hidrojen oranının yüksek olması gibi birçok avantaja sahiptir (Lu ve ark. 2006). Gazlaştırma işleminin tamamlanamaması durumunda, sıvı fazda fenoller, furfurallar, organik asitler, aldehit gibi bileşikler oluşmaktadır. Bunun yanı sıra ortamda katı ürünler de oluşabilmektedir (Sınağ ve ark. 2010) (Şekil 4.1).

%95'e kadar su içeriğine sahip olan büyük miktardaki biyokütle atıkları klasik gazlaştırma prosesleri için yüksek kurutma maliyetine neden olmaktadır. Geleneksel yakma işlemleriyle karşılaştırıldığında ise SKSG, daha düşük çalışma sıcaklıklardan dolayı NO_x oluşumunu engellemektedir. Ayrıca piroliz, buhar reforming gibi termokimyasal yöntemler istenmeyen yan ürün (katran ve çar) oluşturdukları için üretilen hidrojenin maliyetini arttırmaktadır (Youssef ve ark. 2011). Temel olarak termokimyasal ve biyokimyasal olmak üzere, biyokütleden H_2 , CH_4 , sentez gazı ($CO+H_2$) ve sıvı yakıtlar gibi enerji taşıyan ürünler elde etmek için birçok yöntem vardır. Termokimyasal yöntemler; $800^\circ C$ 'nin üzerinde atmosferik basınçta gazlaştırma, $400-800^\circ C$ 'de piroliz ve suyun kritik noktasının üzerindeki koşullarda süperkritik su ile gazlaştırma tekniklerini içermektedir. Diğer teknolojilerin arasında en yenisi olan SKSG sonucunda temel olarak CO_2 , H_2 , CH_4 , az miktarda da CO , C_2-C_4 hidrokarbonları, suda kısmen çözünen organik maddeler ve eser miktarda da katran ve katı ürün oluşmaktadır (Castello ve Fiori 2010). Yüksek miktarlarda hidrojenin elde edilmesinden dolayı bu dönüşüm teknolojisi ile daha çok hidrojen üretimi üzerinde çalışılmaktadır (Williams ve Onwudili 2006).

Süperkritik su ($T_k=374^\circ C$, $P_k=22,1$ MPa, $\rho_k= 322$ kg/m^3) apolar çözücü gibi davrandığından organik bileşenleri sıvı haldeki sudan daha fazla çözme gücüne sahiptir. Ayrıca gazlaştırma reaksiyonunun sadece tek fazda (süperkritik

faz) gerçekleşmesi fazlar arası taşınım olmayacağından reaksiyonun daha hızlı olmasını sağlar (Castello ve Fiori 2010). Yani oluşan gazlar da süperkritik suda çözünmektedir (Susanti ve ark. 2011). Süperkritik suyun diğer özellikleri ise gazlarınkine benzer yüksek difüzyon hızına ve sıvınınki gibi yüksek yoğunluğa sahip olması böylelikle reaksiyon ortamındaki yüksek reaktivitesidir (Castello ve Fiori 2010). Süperkritik suyun iyon ürünü ortam sıcaklığındaki suyunkinden 100 kat daha fazladır. Başka bir deyişle, süperkritik suda yüksek konsantrasyonda H^+ ve OH^- iyonları bulunmaktadır. Böylece asit veya baz katalizli reaksiyonlar için uygun bir ortam sağlanmış olur. Yani su, reaksiyon ortamında hem reaktant hem de katalizör görevi görmektedir (Guo ve ark. 2010). Süperkritik su ile gazlaştırmada, reaksiyon genellikle $400^{\circ}C$ ve suyun süperkritik basıncının üzerinde gerçekleşmektedir. $600^{\circ}C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda su güçlü bir oksidan durumuna gelerek sudaki oksijen biyokütledeki karbon atomlarına transfer olur. Yüksek yoğunluğundan dolayı karbon seçici olarak CO_2 'e, az miktarda da CO 'e dönüşür. Böylece su ve biyokütlenin hidrojen atomları serbest kalarak H_2 'i oluşturur (Feng ve ark. 2004). Ortamda fazla su bulunduğundan dolayı, oluşan hidrojenin yarısı sudan gelir yani CO 'in su ile reaksiyonu sonucunda H_2 ve CO_2 oluşur (Yanık ve ark. 2007).



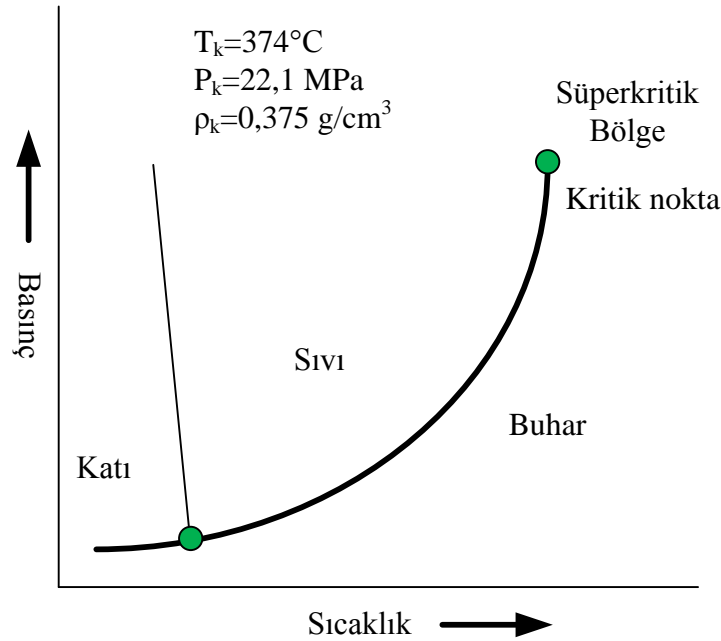
Şekil 4.1. Süperkritik su ile gazlaştırmada oluşan temel ürünler

4.1. Süperkritik Su ve Özellikleri

Süperkritik akışkan, kritik noktası ve basıncının üzerinde ısıtılmış ve sıkıştırılmış bir akışkandır. Bu koşullarda, süperkritik akışkanın yoğunluğu

gazinkinden yüksek, sıvıninkine yakındır. Bu özelliği süperkritik akışkanın iyi bir çözücü olmasını sağlar. Bunun yanı sıra düşük viskozite ve yüksek difüzyon hızına sahip olmaları, her türlü ayırma işlemleri ve reaksiyonlarda avantaj sağlayan üstün kütle transfer özellikleri kazandırmaktadır (Erkey 2005).

Su, kritik koşullarda iken, süperkritik su adı verilen yeni bir haldedir (Şekil 4.2). Kritik koşullarda, suda bulunan hidrojen bağlarının kuvvetinin azalmasına bağlı olarak suyun fiziksel özellikleri önemli derecede değişir ve gazlaştırma ajanı olarak kullanılabilir (Guo ve ark. 2010). Süperkritik bölgedeki yüksek basınç, akışkanın yoğunluğunun sıvıninkine yakın olmasını ve ısıl iletkenliğin artmasını sağlar. Yüksek sıcaklık ise viskozitenin gazlarınkine yakın olmasını böylece difüzyon hızının artmasını sağlamaktadır (Resende 2009).



Şekil 4.2. Su için faz diyagramı

Süperkritik akışkan molekülleri, gazın sahip olduğu yüksek kinetik enerjiye ve sıvıninkine gibi yüksek yoğunluğa sahiptir (Gadhe ve Gupta 2007). Yoğunluk, iyonik ürün, dielektrik katsayısı ve viskozite gibi fiziksel özellikleri gaz veya sıvıninkine göre oldukça farklıdır. Normal sıcaklık ve basınçta, güçlü hidrojen bağlarının varlığından dolayı suyun dielektrik katsayısı oldukça yüksektir. Sıcaklık ve basınç arttığında dielektrik katsayısı keskin bir şekilde

azalmaktadır. Dielektrik katsayısındaki değişme suyun çözme gücünün değişmesine neden olur. Süperkritik suyun dielektrik katsayısı organik çözücülerinkine yakındır. Süperkritik su, apolar organik çözücü gibi davrandığından bu bileşikler için iyi bir çözücüdür. Buna karşılık, yüksek polariteye sahip inorganik maddeleri çözme gücü önemli ölçüde azalır. Sıcaklığın artması suyun viskozitesinin de değişmesine neden olur. Kritik noktada, suyun viskozitesi ($2,98 \times 10^{-5}$ Pa.s) su buharının viskozitesine (2×10^{-5} Pa.s) yakındır. Viskozitenin azalması, yüksek reaksiyon hızına neden olan yüksek difüzyon katsayısının oluşmasını sağlar (Guo ve ark. 2010). Çizelge 4.1’de suyun farklı hallerdeki özellikleri verilmektedir (Susanti ve ark. 2014).

Çizelge 4.1. Su ile süperkritik suyun fiziksel özelliklerinin karşılaştırılması (Susanti ve ark. 2014)

Özellik	Su	Kızgın su	Kritik altı su	Süperkritik su		
T (°C)	25	400	300	400	400	700
P (MPa)	0,1	0,1	25,0	25,0	50,0	25,0
ρ (kg/m ³)	997,05	0,32	743,01	166,53	577,74	60,08
ϵ	78,40	1,01	21,40	3,81	12,00	1,29
pK _w	13,99	-	11,12	16,57	11,56	19,83
μ (mPa.s)	0,890	0,024	0,092	0,029	0,068	0,038

Kritik koşulun üzerinde faz değişimi olmaksızın basınç ve sıcaklığı değiştirmek koşuluyla, yoğunluk sıvı veya buhar fazdaki suyunkine yaklaşır. Suyun yoğunluğundaki azalma biyokütleyi çözme gücünü artırmaktadır. Su, kritik noktanın altında veya yakınında, [H₃O⁺] ve [OH⁻] iyonlarının konsantrasyonunun yüksek olmasından dolayı oluşan iyonik reaksiyon mekanizması nedeniyle çoğu reaksiyonda asit veya baz katalizörü gibi davranır. Ancak yüksek konsantrasyondaki [H₃O⁺] ve [OH⁻] iyonları korozyona neden olmakla birlikte, kritik altı bölgede daha ciddi boyuttadır. Asit ve baz katalizörlü reaksiyonları katalizlemesi dışında, yüksek konsantrasyondaki [H₃O⁺] ve [OH⁻] iyonları,

aşağıdaki mekanizmaya göre suyun hidroliz reaksiyonunda bir reaktant gibi davranmasını sağlar (Susanti ve ark. 2014).



Hidroliz reaksiyonu asit veya baz tarafından katalizlendiğinden yüksek sıcaklıktaki suda bulunan yüksek iyon ürünü hidroliz reaksiyonunu katalizlemektedir.

Kritik noktanın üzerinde iyon ürünü önemli ölçüde azalmakta olup örneğin 25 MPa ve 700°C'de ortam koşullardaki suyunun yaklaşık 10^7 katı daha azdır. Kritik nokta civarında ise H^+ ve OH^- iyonlarının miktarı fazla olduğundan asit ve baz katalizörleri varlığında gerçekleşen reaksiyonların hızı artmaktadır. Yüksek sıcaklık ve düşük yoğunluklu bölgede ise iyon ürünü azaldığından iyonik reaksiyon mekanizmasının yerine serbest radikal reaksiyonları baskın olmaktadır (Resende 2009). Serbest radikal reaksiyonlarına süperkritik su oksidasyonu ve piroliz örnek olarak verilebilir. Yüksek sıcaklıklarda süperkritik su oksidasyonu, oldukça reaktif olan hidroksil radikalinin ($\cdot OH$) oluşmasıyla başlar. Oluşan hidroksil radikali hidrojen içeren ve ($R\cdot$) üreten tüm bileşiklerle reaksiyona girmesinin yanı sıra oksijenle reaksiyona girerek peroksit radikalini oluşturur. Oluşan radikal, son olarak CO_2 ve H_2O 'ya dönüşecek olan asetik asit ve formik asit gibi bileşiklere dönüşür. Gaz ürünler serbest radikal reaksiyonlarının örnekleridir.

Süperkritik suyun viskozitesi ortam koşullarındaki suyun viskozitesine göre oldukça düşüktür. Viskozitenin düşük olması, difüzyonla ters orantılı olması nedeniyle suyun reaksiyon ortamına daha hızlı difüzyonunu sağlamaktadır. Yüksek difüzyon hızı ve düşük viskozite, özellikle heterojen katalizörler varlığında gerçekleşen SKSG için kütle transfer kısıtlamalarının ortadan kalkmasını ve reaksiyon hızının artmasını sağlamaktadır.

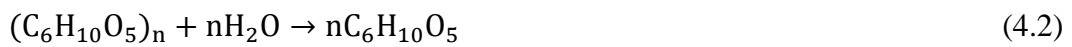
Suyun dielektrik katsayısı (ϵ), iyonik ve organik maddelerdeki çözünürlüğü gibi çözünürlük özelliklerini belirlemektedir. Suyun dielektrik katsayısı, artan sıcaklık ve azalan yoğunlukla azalmaktadır. Süperkritik su uygun sıcaklık ve basınçta, polar olmayan organik maddeleri çözmektedir. Gazların

çözünürlüğü ortam koşullarındaki suda çok düşükken, süperkritik suda tamamen çözünürler. Polar olmayan organik maddelerin yüksek çözünürlüğü, gazlarla tamamen karışması ve düşük viskozitesi süperkritik suyu reaksiyonların tek fazda gerçekleşmesi ve reaksiyon hızının artması için mükemmel bir çözücü durumuna getirir (Susanti ve ark. 2014).

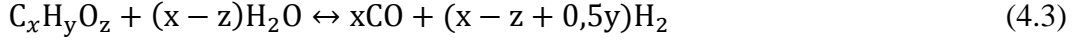
Birçok tuzun çözünürlüğü sıcaklıkla artmakta olup, süperkritik su içinde çözünüp çözünmeyeceği suyun ve ilgili tuzun kritik özellikleriyle ilgilidir. 1. grup olarak adlandırılan alkali ve alkali toprak halojen ve hidroksitlerinin K-S-G (katı-sıvı-gaz) üç faz eğrisi kritik eğriyi kesmediğinden süperkritik suda çözünürler. Bu gruptaki tuzlar NaOH, KOH, KCl, LiCl, NaCl, KBr, KI, H₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, H₃PO₄, K₂CO₃, RbCO₃, Na₂B₄O₇ ve CsNO₃'tür. Ayrıca suyun yoğunluğunun azalması durumunda bu tuzlar çökme eğilimi gösterirler. Na₂SO₄, K₂SO₄, LiSO₄, Na₂CO₃, Li₂CO₃, LiF, NaF, CaF₂ ve CaSO₄ tuzları süperkritik suda hiçbir şekilde çözünmezler. Bu tuzlar 2. grup olarak adlandırılmakta olup K-S-G üç faz eğrisi, S-G (sıvı-gaz) kritik eğrisini keser. Tuzların çökmesinden dolayı meydana gelen reaktör tıkanmaları ve çözünürlüğün düşük olmasından dolayı etkin olmayan reaksiyonlardan dolayı organik tuzların süperkritik sudaki çözünürlük davranışının iyi anlaşılması gerekmektedir (Susanti ve ark. 2014).

4.2. Kimyasal Reaksiyonlar ve İz yolu

SKSG süreci oldukça karmaşık olup buhar reforming (BR), su-gaz yer değiştirme (SGYD), piroliz ve metanlaştırma gibi reaksiyonlar gerçekleştirmektedir. Bunun yanında, oksijen varlığında, kısmi oksidasyon reaksiyonları gerçekleşmektedir (Schmieder ve ark. 2000, Yanık ve ark. 2008). Kompleks moleküllü lignoselülozik biyokütlenin kullanılması durumunda ilk adım makromoleküler yapının parçalanmasıdır. Örneğin selüloz, monomeri olan glikoza aşağıdaki hidroliz reaksiyonuna göre dönüşmektedir (Resende 2008).



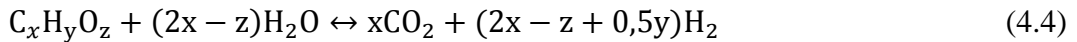
SKSG'daki en önemli reaksiyon, doğrudan ve dolaylı olarak (CO üretimini sağladığından) hidrojen üretimine katkıda bulunduğu buhar reformingdir.



BR oldukça endotermik bir reaksiyon olup yüksek sıcaklıklar denge reaksiyonunu ileri yöne kaydırarak hidrojen ve CO miktarını arttırmaktadır. BR ile oluşan yüksek miktardaki CO, SGYD reaksiyonuna göre ortamdaki fazla su ile reaksiyona girer.

SGYD reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyon olup, SKSG sürecinde oluşan hidrojen üretimine oldukça fazla katkıda bulunan önemli bir reaksiyondur. SGYD reaksiyonu uygun bir katalizör eşliğinde daha hızlı gerçekleşmektedir. NaOH, KOH, NaHCO₃ ve Na₂C₂O₄ gibi birçok alkali katalizör SGYD reaksiyonunu hızlandırmaktadır. SGYD reaksiyonunda aktifliğine göre katalizörler, alkali metaller>geçiş metaller>alkali toprak metalleri şeklinde sıralanabilir (Suzanti ve ark. 2014).

Eğer biyokütlenin tamamı BR ile CO ve H₂'ye dönüşüp, tüm CO hidrojen üretimi için harcanırsa maksimum teorik H₂ verimi hesaplanabilir. BR ve SGYD reaksiyonunun birleşmesi ile oluşan reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Sıcaklık 600°C'nin üzerine çıktığında su kuvvetli bir oksitleyici durumuna gelir ve bu durum yapının tamamen bozunup sudaki oksijenin hammadde içerisindeki karbona transferi ile sonuçlanır. Yüksek yoğunluğundan dolayı karbon seçici olarak CO₂'ye oksitlenir ve az miktarda da CO oluşur. Böylece suyun ve biyokütlenin içerdiği hidrojen atomları serbest kalarak H₂'yi oluştururlar. Reaksiyonun tam olarak gerçekleşmemesi durumunda CH₄, CO ve diğer hidrokarbonlar oluşur (D'Jesús ve ark. 2006; Guo ve ark. 2007).

Çizelge 4.2'de, farklı maddelerin buhar reforming reaksiyonuna göre maksimum teorik hidrojen verimleri verilmektedir.

Çizelge 4.2. Çeşitli maddelerin maksimum teorik hidrojen gazı verimleri

Biyokütle	Formül (C_xH_yO_z)	Teorik H₂ Verimi (2x+0,5y-z) (mol/mol)
Metan	CH ₄	4
Metanol	CH ₄ O	3
Etanol	C ₂ H ₆ O	6
Gliserol	C ₃ H ₈ O ₃	7
Glikoz	C ₆ H ₁₂ O ₆	12
İzooktan	C ₈ H ₁₈	25

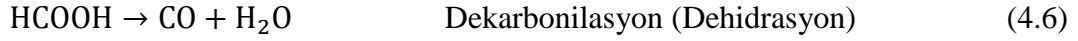
Biyokütlenin gazlaştırılması işleminde temel amaç hidrojen üretimi olduğundan, metanlaştırma reaksiyonunun engellenmesi, SGYD reaksiyonunun gerçekleşmesi istenmektedir (Guo ve ark. 2007). Reaksiyon sıcaklığı arttırıldığında metanlaştırma reaksiyonu sola kayar ve H₂ ve CO oluşur (Guan ve ark. 2008).

Biyokütle oldukça heterojen bir besleme olup bozunması sonucunda birçok karmaşık yapı ve inorganik madde oluşur. Biyokütlenin yapısında bulunan ve karmaşık bir yapıya sahip olmayan model bileşenler sayesinde reaksiyon mekanizması daha kolay anlaşılabilir (Kruse 2008).

Süperkritik su ile gazlaştırmada iki çeşit reaksiyon gerçekleşir; yüksek yoğunluklu fazların oluşumuna seçicilik tanıyan iyonik reaksiyonlar ve düşük yoğunluklu fazların oluşumuna seçicilik tanıyan serbest radikal reaksiyonları. Serbest radikal reaksiyonlarıyla oluşan asit, aldehit, karboksilik asit, alkol ve ketonlar öncelikle dekarboksilasyon ve dekarbonilasyon reaksiyonlarıyla gaz ürüne dönüşürler. Bundan dolayı suda çözünen bileşenlerin verimi artarsa, gaz ürün verimi artmaktadır. Polifenoller ve katran oluşumunu önlemek için her zaman yüksek basınçta çalışmak, reaktörü ısıtırken buhar bölgesine girmemek gerekir. Bu maddeler düşük basınçta çözünmez ve gazlaştırılması çok zordur. Bundan dolayı hızlı ısıtma çok önemlidir (Resende, 2009). Katran, 5-HMF'nin polifenollere dönüşümü ile oluşur.

Suda çözünen bileşiklerden temel olanları ve gaz ürüne dönüşüm reaksiyonları (dekarboksilasyon ve dekarbonilasyon) aşağıda verilmektedir (Kruse ve ark. 2000).

Formik asit reaksiyonları;



Asetik asit reaksiyonları;



Formaldehit reaksiyonu;



Etanolün asetaldehite dönüşümü;



Gaz karışımı içerisinde yer alan etilen ve propilen, etanol ve propanolün dehidrasyonu ile oluşur.

Etanolün dehidrasyonu;



Propanolün dehidrasyonu;



Etan ve propan, Fischer–Tropsch reaksiyonuna göre oluşmaktadır.

Etanın oluşumu;

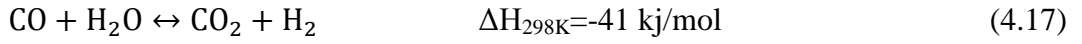


Propanın oluşumu;

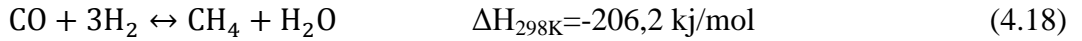


Oluşan gaz ürünler (H_2 , CO_2 , CO ve CH_4), SGYD, hidrojenasyon ve metanasyon reaksiyonlarıyla birbirlerine dönüşürler (Gadhe ve Gupta 2005).

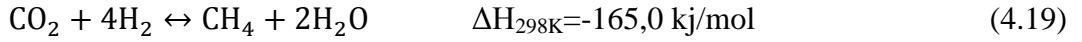
Su-gaz yer değiştirme:



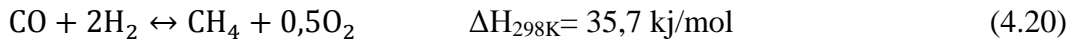
CO 'in metanasyonu:



CO_2 'in metanasyonu:

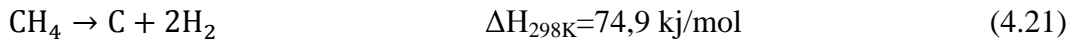


Hidrojenasyon:

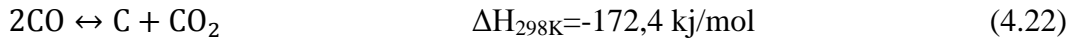


Karbon oluşumuna neden olan yan reaksiyonlar da gerçekleşmektedir.

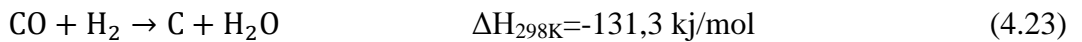
Metanın bozunması (kraking):



Boudouard reaksiyonu:



Kok oluşumu:



Süperkritik su ile gazlaştırmadaki en büyük problem reaktör giriş ve çıkış akımlarındaki ısı alış verişidir. Kabul edilebilir bir ısı verim için, giriş akım sıcaklığının hammaddelerin (özellikle suyun) reaksiyon koşullarına arttırılması gerekmektedir. Aynı zamanda, biyokütle karışımının reaktör girişinde ısıtılması bozunma ve tıkanma problemlerini de engellemektedir. Çünkü termal bozunma ($>250^{\circ}\text{C}$) istenen reaksiyon sıcaklığının ($<600^{\circ}\text{C}$) çok daha altındaki sıcaklıklarda başlamaktadır. Yüksek kütle transferi etkisinin yanında, süperkritik su, reforming reaksiyonuna da iştirak eder. Süperkritik akışkandaki moleküller, gaz gibi yüksek kinetik enerjiye, sıvı gibi yüksek yoğunluğa sahip olduklarından dolayı kimyasal reaktivitenin yüksek olması beklenmektedir. Sıcaklık 600°C 'den 800°C 'ye yükseldiğinde, H_2 verimi hacimsel olarak sırasıyla, %53'den %73'e artmaktadır. Düşük sıcaklıklarda çok az miktarda hidrojen oluşur. Suyun fazlası karbon monoksit yerine, hidrojen ve karbondioksitin oluşumuna seçicilik tanır. Oluşan ara ürün karbon monoksit, suyla reaksiyona girerek hidrojen ve karbondioksit oluşturur. Düşük karbon monoksit verimi, SGYD reaksiyonunun tamamlanmaya yakın olduğunun bir göstergesidir (Byrd ve ark. 2007).

Yapılan çalışmalar, 600°C 'nin üzerinde çalışıldığında hidrojen veriminin yüksek olduğunu göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda ($<450^{\circ}\text{C}$) CH_4 başlıca üründür. Suyun viskozitesi arttığında, metan verimi artar ve hidrojen verimi azalır (Guo ve ark. 2010). SKSG sürecinde gerçekleşen tüm metanasyon reaksiyonları ekzotermik olup yüksek reaksiyon sıcaklıkları metan oluşumunu engellemektedir (Suzanti ve ark. 2014).

Biyokütlenin lignoselülozik bölümleri $380-700^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında ve suyun süperkritik basıncının ($22,1 \text{ MPa}$) üzerinde su ile reaksiyona girmekte ve çoğunluğu gaz ürün, kısmen suda çözünen organik maddeler ve az miktarda da katran ve katı ürün oluşmaktadır. Gaz ürünlerin temel bileşenleri CO_2 , H_2 , CH_4 ve CO ve az miktarda da $\text{C}_2\text{-C}_4$ hidrokarbon karışımıdır. Fenoller, karboksilli asitler, alkoller, aldehitler, ketonlar ve furfuraller sulu fazla bulunan bileşiklerdir. Organik maddenin maksimum dönüşümü, yüksek H_2 ve CH_4 içeriğine sahip gaz karışımı ve minimum katran ve katı ürün elde edilebilmesi biyokütle çeşidi, reaksiyon sıcaklığı, kullanılan katalizörlerin türü gibi önemli parametrelere bağlıdır. Yüksek H_2 verimi için alkali katalizörler varlığında sıcaklığın $500-700^{\circ}\text{C}$

olması, gaz üründe yüksek metan varlığı için ise Ni ve Ru katalizörleri varlığında 500°C'nin altındaki sıcaklıklarda çalışılması gerekmektedir (Madenoğlu ve ark. 2012).

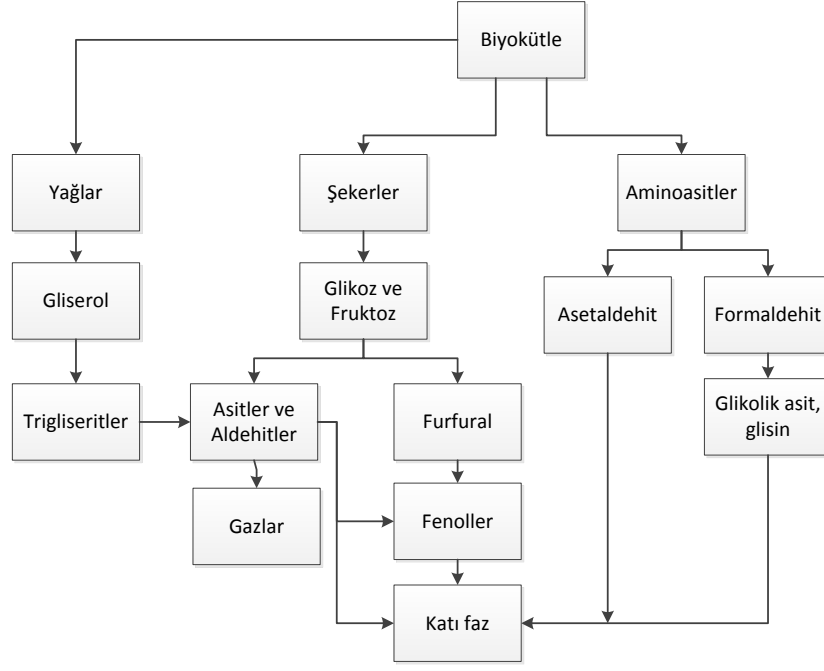
Biyokütle, selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmaktadır. Selüloz ve hemiselüloz karbonhidrat olup, lignin ise aromatik bileşikler içermektedir. Selülozun hidrolizi ile glikoz, ligninin hidrolizi ile fenol, hemiselülozun hidrolizi ile ise ksiloz oluşmaktadır (Kruse 2008). Suyun kritik altı koşullarında biyokütlenin temel bileşenlerinden olan selülozun 200°C'de bozularak suda çözünen küçük moleküllü şekerlere dönüştüğü; gaz, biyoyağ ve katı ürün oluşmadığı belirtilmektedir. Bu durum selülozun dönüşümünde hidrolizin ilk basamak olduğunu göstermektedir. 250°C'de sadece suda çözünebilen şekerlere değil suda çözünmeyen biyoyağ, gaz ve katı ürüne dönüşmektedir. 300°C'nin üzerinde ise reaksiyon ortamındaki karbonun %60'ı katı ürüne, %10'u gaz ürüne (çoğunluğu CO₂, az miktarda da CO) ve %15'i de şeker dışı suda çözünen bileşiklere dönüşür (Matsamura ve ark. 2005). Düşük sıcaklık ve yüksek basınçta, çoğunlukla sıvı oluşumunu sağlayan polar ve iyonik reaksiyonlar; yüksek sıcaklıkta ise gaz oluşumunu sağlayan serbest radikal reaksiyonları oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıkta oluşan reaksiyon sayısı da artmaktadır.

Biyokütle, temel olarak karbonhidrat, lignin, protein ve lipitlerden oluşan karmaşık bir yapıdır. Bu bileşenlerin su ortamında verdiği reaksiyonlar reaksiyon koşuluna göre farklılık göstermekte olup sıvı fazda gerçekleşen temel reaksiyonlar üç grupta toplanabilir:

- 1- Biyokütlenin depolimerizasyonu
- 2- Biyokütle monomerlerinin parçalanma, dehidrasyon, dekarboksilasyon ve deaminasyon reaksiyonlarıyla bozunması
- 3- Reaksiyona giren ürünlerin yeniden birleşmesi (Toor ve ark. 2011).

4.2.1. Biyokütlenin Süperkritik Suda Gazlaştırılması

Biyokütlenin gazlaştırılması ile oluşabilecek reaksiyonların iz yolu Şekil 4.3'de verilmektedir.



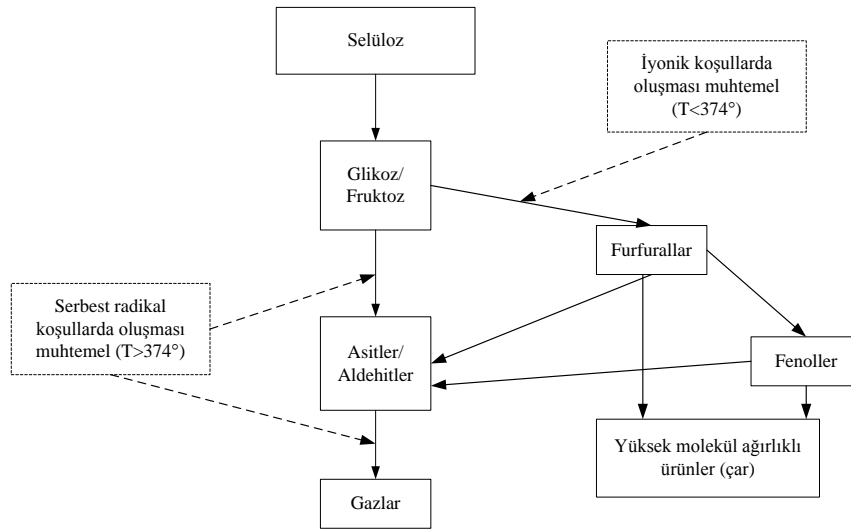
Şekil 4.3. Biyokütlenin gazlaştırılmasıyla oluşan temel reaksiyon iz yolu (Madenoğlu 2013)

4.2.2. Selüloz Molekülünün Süperkritik Suda Gazlaştırılması

Selülozun gazlaştırılmasında önerilen reaksiyon izyolu küçük farklılıklarla birlikte genellikle birbirine benzerdir. Öncelikle selüloz süperkritik suda çözünür ve suda serbest kalan polimerik yapı olan glikoz moleküllerine hidroliz olur. Kritik bölge civarında, selülozun hidrolizi heterojen reaksiyon mekanizmasından homojen reaksiyona dönüşür. Yani kritik altı bölgede, selülozun hidrolizi sadece yüzeyinde gerçekleşirken, kritik üstü bölgede selülozun tamamı hidrolize uğrar. Kritik noktanın üzerinde, temel reaksiyon mekanizması iyonikten serbest radikal reaksiyona dönerek gaz oluşum hızı artar. Kritik nokta civarı ve altında ise, suyun yüksek iyon ürününden dolayı furfuraller ve az miktarda da su ayrılma reaksiyonuyla aromatik bileşikler oluşur. Hidroliz reaksiyonuyla sellobiyoz, sellotroz, sellotetroz, sellopentoz ve selloheksos gibi oligomerler oluşup daha sonra bu bileşikler glikoz birimlerine dönüşürler. Glikoz ise fruktoza dönüştükten sonra dehidrasyon reaksiyonuyla 5-HMF'ye, 5-HMF de retro-aldol kondenzasyonu ile eritroz ve glikolaldehite dönüşür. Daha sonra oluşan

levoglukosan ise dihidroksi asetona (keton) dönüşür. Oluşan dihidroksi aseton gliseraldehit veya fenollere dönüşebilir. Ayrıca, 5-HMF de alkol, karboksilik asit, aldehit ve ketonlara bozunabilmektedir. Oluşan fenoller de alkol, karboksilik asit, aldehit ve ketonlara tekrar dönüşebilir. Biyokütlenin bozunması ile oluşan aromatik bileşikler yalnızca ligninden değil selülozdan da gelmektedir. Oluşan düşük molekül ağırlıklı alkol, asit, aldehit ve ketonlar dekarboksilasyon ve dekarbonilasyon reaksiyonlarıyla doğrudan gaz ürünlere (CO_2 , CO , CH_4 , H_2) dönüşürler. Gaz ürünler oluştuktan sonra, SGYD, metanasyon veya hidrojenasyon reaksiyonlarıyla birbirlerine dönüşmektedir. 5-HMF doğrudan polifenollere dönüşerek katran da oluşabilmektedir. Katran oluşumunun engellenmesi için, 5-HMF'nin hızlı bir şekilde bozunması veya oluşan polifenollerin düşük molekül ağırlıklı ürünlere dönüşmesi gerekmektedir (Resende 2009).

Şekil 4.4'de selülozun gazlaştırılması sırasında gerçekleşen iz yolu verilmektedir (Kruse ve ark. 2003).



Şekil 4.4. Selülozun gazlaştırılması sırasında gerçekleşen iz yolu (Kruse ve ark. 2003)

4.2.3. Lignin Molekülünün Süperkritik Suda Gazlaştırılması

Ligninin bozunması hidroliz reaksiyonu ile başlayarak fenolik bileşikler oluşmaktadır. Ortamda uygun bir katalizörün bulunması durumunda fenoller

aldehitlere, aldehitler de gaz ürünlere dönüşür. Katalizörsüz ortamda ise kondenzasyon reaksiyonları sonucunda kok oluşumu gerçekleşir (Resende 2009). Fenolün tamamen dönüşümü oldukça zor olduğundan reaksiyon karışımında bulunma olasılığı yüksektir. Ayrıca fenolün polimerizasyon reaksiyonunu engellediği, fenol oranının yüksek olması durumunda katı oranının düşük olduğu belirtilmektedir. Biyokütle içerisinde selülozun fazla olması durumunda H₂ ve CO₂ verimleri yüksek olurken, ligninin fazla olması durumunda ise CH₄ verimi yüksek olmaktadır. Ligninin tamamen gaz ürüne dönüşümü için daha yüksek sıcaklıklarda çalışmak gerekmektedir. Protein ve aminoasitlerin gazlaştırılması lignine göre daha zor olup gaz ürün oluşumu azdır. Gaz ürün içerisinde CO oranı diğer bileşenlerin gazlaştırılması sonucunda elde edilen CO'ye göre daha fazladır. Proteinlerin gazlaştırılması sırasında serbest radikal reaksiyonlarının az olduğu, ortamda bulunan radikallerin oldukça kararlı olmasından dolayı gaz ürün miktarının düşük olduğu bilinmektedir (Kruse 2008).

4.2.4. Hemiselüloz Molekülünün Süperkritik Suda Gazlaştırılması

Hemiselüloz molekülü, 180°C'nin üzerinde suda kolaylıkla çözünür ve hidrolize uğrar. Ancak bu durum saf hemiselüloz molekülü için geçerli olup bitki yapısı içinde hemiselüloz molekülü çoğunlukla kovalent bağlarla lignin molekülüne bağlı bulunur. Hemiselüloz molekülü parçalandığında, çoğunlukla beş karbonlu ksiloz olmak üzere birçok monosakkarite dönüşür (Resende 2009).

4.2.5. Glikoz Molekülünün Süperkritik Suda Gazlaştırılması

Glikoz molekülü selülozun monomeri ve hemiselülozun monomerlerinden biridir. Glikozun süperkritik sudaki parçalanma ürünleri selülozunkine benzerdir (Kruse 2008).

4.3. Reaksiyona Etki Eden Parametreler

Süperkritik su ile gazlaştırmada önemli parametreler; basınç, sıcaklık, süre, reaktör tipi, biyokütle çeşidi, biyokütlenin partikül boyutu, katalizör çeşidi ve biyokütle konsantrasyonudur (Lu ve ark. 2006).

4.3.1. Sıcaklık

SKSG da çalışılan sıcaklık gaz ürünün kompozisyonunu belirlemektedir. BR ve SGYD reaksiyonlarının endotermik olması ve sisteme dışarıdan enerji verilmesi gerekmektedir. Eğer istenen ürün hidrojen ise 600°C'den yüksek sıcaklıklarda çalışmak gerekmektedir. 500°C civarındaki sıcaklıklarda uygun katalizör ile hidrojen üretilmekte, 400°C civarındaki sıcaklıklarda ise metan temel gaz bileşen durumuna gelmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda karbon gazlaştırma etkinliği de artmakta ve süperkritik suyun yüksek sıcaklıklarda daha kuvvetli reaktif olmasından dolayı kok oluşumu azalmaktadır. Ayrıca reaksiyon hız sabiti sıcaklıkla artarak biyokütlenin dönüşüm oranının da artmasını sağlamaktadır (Suzanti 2014). SKSG da sıcaklığın etkisi üç ayrı bölgede incelenebilir.

Orta sıcaklık bölgesi: (~374-500°C): Kritik nokta yakınında metanca zengin bir gaz elde edilirken, daha yüksek sıcaklıkta gaz ürün içerisindeki hidrojen oranı artmaktadır. Reforming reaksiyonunun endotermik olmasından dolayı katalizör kullanılmaması durumunda hidrojen miktarı oldukça azdır. Metan, asetik asidin dekarboksilasyonu, asetaldehitin dekarbonilasyonu veya CO veya CO₂'nin hidrojenasyonu ile oluşmaktadır. Suda çözünen maddeler olarak adlandırılan ara ürünler iki ayrı reaksiyon iz yoluna göre gaz veya katranlı bileşiklere dönüşmektedir. Oluşan katran polimerizasyona uğrayarak tekrar gazlaştırılmayan çara dönüşmektedir. Bu sıcaklıkta kullanılan katalizörün görevi polimerizasyon reaksiyonunu inhibite etmek veya reaksiyon hızını arttırarak ara ürünlerin gaz ürüne dönüşümünü hızlandırmaktır.

Yüksek sıcaklık bölgesi: (>500°C): Yüksek sıcaklıklarda yüksek gaz oluşumu ve seçicilik gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklıklar gaz oluşumu için

önemli olan serbest radikal reaksiyonlarının gerçekleşmesine katkıda bulunmaktadır. Bu sıcaklıklarda metan oluşumu azalarak hidrojen miktarı artmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda katran ve çar oluşumu azaldığından reaktörün tıkanma problemleri de önlenmektedir (Lu ve ark. 2010; Suzanti ve ark. 2014).

Düşük sıcaklık bölgesi: <374°C-kritik altı: Biyokütlenin hidrolizi yavaştır ve gaz oluşumu için katalizör gerekir (Lu ve ark. 2010).

Katalizörsüz veya az etkin katalizör kullanıldığında, sıcaklık çok önemli bir parametre olur. Yüksek katı madde içeriğine sahip biyoküteller için 650-800°C sıcaklık aralığında çalışılması gerekmektedir. Yüksek sıcaklıklarda reaksiyon hızı ve gazlaştırma verimi yüksek olmaktadır. Glikozun tamamen gazlaştırılması için sıcaklığın 600°C civarında olması ligninin gazlaştırılması için ise sıcaklığın 700°C ve daha yüksek olması gerekmektedir (Guo ve ark. 2007).

Yüksek sıcaklıklar serbest-radikal reaksiyonlarının oluşumunu tetiklediğinden gaz oluşumu artmaktadır. Bundan dolayı H₂ ve CH₄ oluşumu artmaktadır. Geleneksel gazlaştırma 800-900°C sıcaklıklarda gerçekleşirken, süperkritik su ile gazlaştırma ile biyokütlenin yapısına bağlı olarak farklılık göstermekle beraber daha düşük sıcaklıklarda (700°C) %98 oranında gaz ürün elde edilebilir (Lu ve ark. 2006).

4.3.2. Basınç

Basıncın süperkritik su ile gazlaştırmaya etkisi oldukça karmaşıktır. Suyun yoğunluk, dielektrik sabiti gibi özellikleri basınçla artmaktadır. Basıncın süperkritik su ile gazlaştırmaya etkisi suyun reaksiyon ortamındaki etkisi ile açıklanmaktadır. Artan basınçla beraber sudan gelen H⁺ ve OH⁻ iyonlarının sayısı artmakta ve bu da hidroliz reaksiyonunu hızlandırmaktadır (Lu ve ark. 2006).

Bununla birlikte, basınca bağlı olarak değişen yoğunluktan dolayı serbest radikal ve iyonik reaksiyonlar arasındaki dengenin değişmesi ile de basıncın etkisi açıklanabilir. İyonik reaksiyonlar, iyonik bileşenlerin yüksek yoğunluklu ortamlarda daha kararlı olmaları nedeniyle basınçla artmakta olup, serbest radikal reaksiyonları da basınçla azalmaktadır. Gaz oluşum reaksiyonları serbest radikal

reaksiyonlarının en temel ürünü olduğundan basıncın artması gaz oluşumunu azaltmaktadır (Suzanti ve ark. 2014). Çok yüksek basınçlar ise sıvı ürün verimini arttırmaktadır (Guo ve ark. 2007; Lu ve ark. 2006).

4.3.3. Biyokütle Çeşidi

Glikoz ve selüloz en yaygın kullanılan model bileşiklerdir. Selüloz, biyokütlenin yapısında bulunur, glikoz ise selülozun suyun kritik noktası civarında hidrolizi ile oluşan başlıca üründür. Ayrıca lignin, nişasta ve gliserol gibi model bileşikler de kullanılmaktadır (Yanık ve ark. 2007). Süperkritik su ile gazlaştırmada model bileşenlerin yanında atık çamur, odun talaşı, şeker kamışı atığı, biyodizel atık ürünü, mısır nişastası, patates atığı, soğan, kavak odun talaşı, sorgum, ayçiçeği, mısır koçanı, su yosunu, sümbül, tahıl atığı, üzüm, elma püresi, peynir altı suyu, kahve telvesi, balık işleme prosesi atığı gibi gerçek biyokütlerle de kullanılmaktadır (Guo ve ark. 2007). Kullanılan biyokütle çeşidinin elde edilen ürünlerin verim ve içeriklerine büyük bir etkisi vardır. Sınağ ve arkadaşlarının selüloz ve talaş tozu ile yaptıkları bir çalışmada selülozun gazlaştırılmasında elde edilen katı madde miktarının aynı koşullarda talaş tozununki ile elde edilen katı miktardan az olduğu, bunun nedeninin de talaş tozunun içermiş olduğu ligninden kaynaklandığı belirtilmektedir. Ayrıca biyokütlenin içermiş olduğu tuz ve mineraller katalitik etki yarattığından biyokütle ile elde edilen gaz ürün verimi daha yüksektir (Sınağ ve ark. 2009).

Ligninin gazlaştırılmasının selülozdan daha zor olduğu ve bundan dolayı daha yüksek sıcaklıklar gerektiği belirtilmektedir. K_2CO_3 katalizörü ile kesikli reaktörde yapılan bir çalışmada, selülozun gazlaştırma işleminde hidrojen, metan ve karbon gazlaştırma etkinliği sırasıyla; 6,367 mol/kg biyokütle, 3,639 mol/kg biyokütle ve %38,95 iken bu değerler lignin için, 3,289 mol/kg biyokütle, 1,363 mol/kg biyokütle ve %21,44 olarak belirlenmiştir (Guo ve ark. 2007).

4.3.4. Biyokütle Oranı

SKSG sürecinde, biyokütle oranının gaz ürün bileşime etkisi önemli derecededir. Düşük biyokütle içeriğine sahip beslemeden elde edilen gazlaştırma verimleri yüksek biyokütle içerikli besleme karışımına göre daha fazladır. Bunun nedenlerinden biri, düşük biyokütle oranlı hammaddenin kullanılması durumunda SGYD reaksiyonu ileri yöne kayarak H₂ ve CO₂ miktarının artmasıdır. Ayrıca, fazla su, metanasyon reaksiyonunu sola kaydırarak CH₄ miktarının azalıp H₂ miktarının artmasına neden olmaktadır. Yani düşük biyokütle oranında H₂ ve CO₂, yüksek biyokütle oranında ise CH₄ ve CO temel gaz bileşen durumuna gelmektedir (Suzanti ve ark. 2014). Yüksek biyokütle içeriğine sahip beslemenin gazlaştırılması sonucunda katı ürün fazla olduğundan tıkanmalar oluşmaktadır (Lu ve ark. 2006). Ancak sıcaklığın artırılması yüksek molekül ağırlıklı bileşikler ve katı oluşumunu azaltabilmektedir (Byrd ve ark. 2007).Yüksek biyokütle içerikli beslemenin tam olarak gazlaştırılması için daha yüksek sıcaklıklarda çalışmak gerekmektedir (Lu ve ark. 2010).

4.3.5. Reaksiyon Süresi

Reaksiyon süresi sıcaklık, basınç, biyokütle oranı, biyokütle tipi ve reaktörün tasarımı gibi birçok parametreye bağlıdır. Kısa zincirli hidrokarbon ve oksijenli hidrokarbon bileşenlerinin tamamen gazlaştırılması yüksek zincirlilere göre daha kısa süre gerektirir. Reaksiyon süresi optimum değerinden daha uzun olduğunda, metanasyon reaksiyonunun aktivitesi artarak H₂ verimi azalmakta veya ürün kompozisyonu değişmemektedir. Reaksiyon sıcaklığının artırılması veya uygun katalizör kullanımı reaksiyon süresini azaltarak tam dönüşüm sağlanabilir (Suzanti ve ark. 2014). Düşük sıcaklıklarda etkin gaz ürün verimi için reaksiyon süresinin artırılması gerekmektedir (Guo ve ark. 2007).

4.3.6. Katalizör

Biyokütlenin süperkritik su ile gazlaştırılmasında kullanılan birçok katalizör vardır. Bu katalizörler temel olarak aktif karbon, metal, metal-oksit ve alkali katalizörler olmak üzere dörde ayrılır. Literatürde kullanılan alkali katalizörler NaOH, KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃ ve Ca(OH)₂'dir. Ni, Ru, Pt, Pd ve Pd metal katalizörlere örnek olarak verilebilir. Ni diğer katalizörlere göre daha ucuz olduğundan büyük ölçekli çalışmalarda sıklıkla tercih edilmektedir. ZrO₂ ve RuO₂ metal katalizörlerinin kullanımları çok sık olmamakla beraber yapılan çalışmalarda H₂ üretiminde oldukça aktif oldukları belirtilmektedir (Guo ve ark. 2007). KOH'ın SGYD reaksiyonunu hızlandırdığı ve H₂ oluşumunu arttırdığı belirtilmektedir (Sımağ ve ark. 2004). KOH kullanıldığında elde edilen H₂ verimi katalizörsüz reaksiyona göre üç kat daha fazla olmakta ve alkali katalizörler alkol ve asitlerin bozulmasını hızlandırmaktadır (Kruse ve ark. 2000). KOH ve K₂CO₃, metanasyon reaksiyonunu engellemekte ve CO oluşumunu azaltmaktadır. Ayrıca KOH katalizörü varlığında fenol bileşiklerinin de tamamının gaz ürüne dönüştürülebildiği belirtilmektedir (Sımağ ve ark. 2004). Ancak alkali katalizörlerin korozyon ve tıkanmaya neden olmaları büyük bir dezavantajdır (Guo ve ark. 2010).

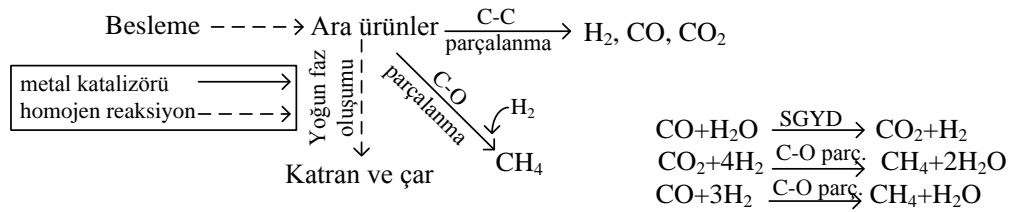
Düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen gazlaştırmada, Ru, Ni ve Ti, Zr, C gibi kararlı destek maddeleri gibi katalizörler kullanılabilir. Selüloz kullanıldığında en etkin katalizörün Na₂CO₃ olduğu belirtilmektedir (Kruse ve ark. 2000). Watanabe ve arkadaşları, zirkonyum ile biyokütlenin süperkritik su ile gazlaştırılmasında katalizörsüz yapılan gazlaştırmaya göre iki kat daha fazla hidrojen elde edildiğini belirlemişlerdir. Selülozun gazlaştırılmasında Ca(OH)₂ oldukça etkin bir katalizör olup CO₂'yi absorplama özelliğinden dolayı tercih edilen bir katalizördür. Ortamdaki CO₂, Ca(OH)₂ ile reaksiyona girerek CaCO₃ şeklinde çökmekte ve H₂O oluşmaktadır. Selülozun gazlaştırılmasında kullanılan diğer etkin katalizör de K₂CO₃'tür. K₂CO₃'ün aktivitesinin Ca(OH)₂'ye göre daha fazla olduğu ancak K₂CO₃'ün ortamdaki CO₂'yi tutamamasından dolayı iki katalizörün karışımının kullanılabilmesi ve bu durumda gaz veriminin de yüksek olduğu belirtilmektedir (Watanabe ve ark. 2002).

Yer fıstığı ile yapılan bir çalışmada, katalizör olarak, K_2CO_3 , $ZnCl_2$, R-Ni ve R-Ni- $ZnCl_2$ katalizörlerinin karışımı kullanılmış ve reaksiyonlar $450^\circ C$ ve 20 dakika reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. $ZnCl_2$ 'nin aktivitesinin K_2CO_3 'e göre fazla olduğu, R-Ni'in ise en yüksek aktiviteye sahip olmasına karşın en düşük seçiciliğe sahip olduğu belirlenmiştir. En yüksek hidrojen verimi ise R-Ni- $ZnCl_2$ katalizörlerinin karıştırılması durumunda elde edilmiştir. Ayrıca R-Ni'in CH_4 oluşumunu arttırdığı belirtilmektedir.

Selülozun gazlaştırılmasında kullanılan metal oksit katalizörlerden en yüksek hidrojen verimini (16,6 mol/kg selüloz) sağlayan katalizörün Ru/C olduğu yapılan literatür çalışmalarında belirtilmektedir (Guo ve ark. 2007).

Pt, Pd, Ru, Rh, gibi asil metal katalizörler ile metal Ni en sık kullanılan katalizörlerdir. Bazı araştırmacılar aktif karbon ve metal oksitleri de katalizör olarak kullanmışlardır (Lu ve ark. 2010).

Şekil 4.5'de heterojen veya homojen katalizörler varlığında, organik maddelerin süperkritik su ortamında bozunması sırasında gerçekleşen temel izyolu verilmektedir (Cortright ve ark. 2002).



Şekil 4.5. Organik moleküllerin SKSG ile homojen ve heterojen katalizörler varlığında verilen izyolu (Cortright ve ark. 2002)

Şekil 4.5'e göre, organik moleküllerin süperkritik su ortamındaki ilk bozunma aşaması hidroliz reaksiyonu ile küçük moleküllere dönüşmesi, ardından alkol ve asit gibi diğer ara ürünlere dönüşmesidir. Bu ara ürünlerin metal katalizörü üzerinde C-C parçalanması sonucunda bozunması ile H_2 ve CO_2 'ce zengin bir gaz karışımı oluşmaktadır. Oksijen içeriği yüksek biyokütle çeşitlerinin reaksiyonunda ise, CH_4 birincil ve ikincil ürün olarak oluşmaktadır. CH_4 'ün birincil ürün olarak oluşması için ara ürünlerdeki C-O bağlarının metal bir

katalizör eşliğinde parçalanması, ikincil bir ürün olarak oluşması için ise oluşan CO₂ veya CO'nun metal katalizörü varlığında hidrojenasyon reaksiyonunun gerçekleşmesidir. Böylece reaksiyon sırasında artan H₂ ve CO₂ kısmi basınçlarına bağlı olarak ortamdaki CH₄ miktarı da artmaktadır. Ayrıca, katalizörün aktivitesi C-O bağlarını kırmak için ne kadar yüksekse, birincil gazlaştırma ürünlerinden oluşacak CH₄ miktarı daha fazla olacaktır (Azadi ve ark. 2013).

4.3.6.1 KOH

Hidrotermal gazlandırmada H₂ oluşumunun reaksiyon ortamının bazikliği ile doğrudan ilgili olduğu belirtilmekte olup KOH katalizörünün bazikliği diğer alkali katalizörlere (karbonat bazlı katalizörler) göre daha yüksektir. Kruse ve arkadaşları, format ara ürünlerinin OH⁻ ve CO'nun reaksiyonu sonucunda oluştuğunu ve formatın da ortamdaki su ile reaksiyona girip H₂ ve karbonat iyonununu oluşturduğunu belirtmişlerdir. Karbonatın çözünürlüğüne bağlı olarak, su ile reaksiyona girip daha fazla OH⁻ iyonu oluşturabilir ve OH⁻ iyonu da ortamda hiç CO kalmayınca kadar tekrar CO ile reaksiyona giribilmektedir. Format iyonunun oluşumu ve parçalanması ortamın bazikliğine bağlıdır (Kruse ve ark. 2000).

KOH katalizörü aşağıdaki reaksiyona göre, oluşan CO ile reaksiyona girip format iyonu oluşturmaktadır.



Formatın su ile reaksiyonu sonucunda hidrojen oluşmaktadır.

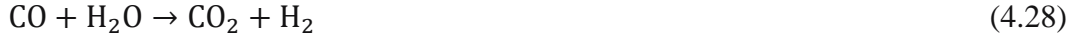


Katalizör döngüsü KHCO₃'ün bozunması ve K₂CO₃'ün tekrar KOH'a dönüşmesiyle tamamlanmaktadır.





Genel reaksiyon ifadesi aşağıdaki gibidir.



Ayrıca, KOH katalizörünün yüksek sıcaklıklarda ortamdaki CO₂'i yakalayarak karbonat tuzlarına dönüşümü söz konusu olabileceği daha önce yapılan çalışmalarda vurgulanmıştır (Muangrat ve ark. 2010b, Guan ve ark. 2013).



KOH katalizörü reaksiyonlarda hem katalizör görevi görmekte, hem de reaksiyona iştirak edip yapısının değişmesi nedeniyle hızlandırıcı olarak adlandırılmaktadır (Kruse ve Dinjus 2005).

4.3.6.2 K₂CO₃

K₂CO₃ katalizörü, hidrotermal gazlaştırma sürecinde aşağıda belirtilen reaksiyonları vermektedir (Muangrat ve ark. 2010b).



Oluşan formatın su ile reaksiyonu sonucunda H₂ oluşmaktadır:





Kritik altı koşullarda, CO_3^{2-} iyonu su ile reaksiyona girerek bikarbonat ve OH^- iyonuna dönüşebilir. Oluşan OH^- da CO ile reaksiyona girip format anyonu ve daha sonra da CO_2 ve hidrit anyonuna dönüşmektedir.



Denklem (4.36)'ya göre oluşan H^- , su ile reaksiyona girerek H_2 ve OH^- oluşturmaktadır.



Denklem (4.37)'nin hızlanması ve sağ tarafa kayması ile H_2 oluşumu artar. Bunun olabilmesi için ya ortama ekstra OH^- ilave edilmeli ya da oluşan CO_2 reaksiyon ortamından uzaklaştırılmalıdır. Hidroksitli katalizörlerin bazikliği yani OH^- konsantrasyonları daha yüksek olup ortamdaki CO_2 'in de karbonat şeklinde uzaklaşmasını sağlarlar. K_2CO_3 katalizörünün bazikliği KOH 'a göre daha düşük olduğundan ortamdaki OH^- iyonu da daha düşüktür (Kruse ve Dinjus 2005; Penninger ve Rep 2006; Muangrat ve ark. 2010b).

4.3.6.3 Ru/C

Ru katalizörü SKSG sürecinde daha önce de literatürde kullanılmış olan aktif bir katalizör olup destek materyaline daha düşük oranlarda (%5 gibi) yüklendiğinden Ni bazlı katalizörlere göre metal dispersiyonları (destek materyali üzerindeki homojen dağılımı) daha yüksektir. Yüksek erime noktası olmasından dolayı sinterleşmeye daha dayanıklı olup indirgeme sıcaklıkları daha düşüktür. Ru, Ni'e göre oksitlenmeye ve hidrotermal sinterleşmeye daha dayanıklıdır. Ancak, çok düşük konsantrasyonlarda bile olsa kükürt içeren bileşenlerin

katalizörün metal yüzeyinde adsorplanması ile deaktive olabilmektedir (Azadi ve Farnood 2011).

KOH ve K_2CO_3 katalizörleri ve Ru/C katalizörü varlığında daha önceden gerçekleştirilmiş çalışmaların özeti sırasıyla, Çizelge 4.3'de ve Çizelge 4.4'de verilmektedir.

Çizelge 4.3. KOH ve K₂CO₃ katalizörlerinin kullanıldığı literatür çalışmalarının özeti

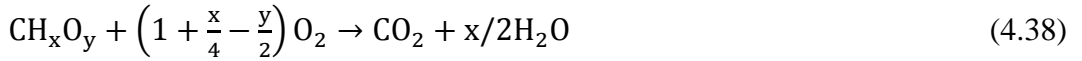
Katalizör	Sıcaklık (°C)	Reaktör tipi	Biyokütle tipi	Biyokütle oranı (% a/a)	Süre (dk)	CGE (%)	H ₂ (mol/kg)	CH ₄ (mol/kg)	Kaynak
KOH	800	Kesikli	Şekerkamışı küspesi	9	15	100	75,6	45,0	Sheikhdavoodi ve ark. 2014
	400	Kesikli	Yer fıstığı kabuğu	-	20	18	7,0	2,9	Jin ve ark. 2014
	540	Akışkan yatak	Arıtma çamuru	2	-	50	15,8	2,2	Chen ve ark. 2013
	700	Sürekli	Metanol	10	0,5	-	87,5	2,0	Gadhe ve Gupta 2005
	700	Sürekli	Pirokateşol	6	1	-	70,8	7,3	Kruse ve ark. 2000
	600	Sürekli	Glikoz	4	2	96	50,5	3,3	Schmieder ve ark. 2000
K ₂ CO ₃	400	Kesikli	Yer fıstığı kabuğu	-	20	19	5,6	2,6	Jin ve ark. 2014
	600	Kesikli	Glikoz	8	60	94	21,5	5,6	Madenoğlu ve ark. 2013
	540	Akışkan yatak	Arıtma çamuru	2	-	55	15	1,8	Chen ve ark. 2013
	500	Kesikli	Ayçiçeği sapı	5	-	-	9,7	3,0	Yanık ve ark. 2008
	550	Kesikli	Selüloz	10	20	-	14,3	4,1	Guan ve ark. 2008
	700	Sürekli	Metanol	10	0,5	-	59,4	7,8	Gadhe ve Gupta 2005
	500	Kesikli	Glikoz	5	60	-	10,8	2,5	Sınağ ve ark. 2004

Çizelge 4.4. Ru/C katalizörünün kullanıldığı literatür çalışmalarının özeti

Sıcaklık (°C)	Reaktör tipi	Ru:C oranı	Biyokütle tipi	Besleme/katalizör oranı	Süre (dk)	CGE (%)	H ₂ (mol/kg)	CH ₄ (mol/kg)	Kaynak
350	Kesikli	8	Fenol	-	122	88	0,6	32,8	Elliott ve ark. 2006
380	Kesikli	5	Glikoz	3,5	15	42	4,0	5,1	Azadi ve ark. 2009
400	Sürekli	5	Glikoz	-	0,25	98	18,5	11,0	Azadi ve ark. 2010
400	Kesikli	2	Alg	0,6	60	45	2,7	4,0	Stucki ve ark. 2009
400	Kesikli	5	Lignin	4,0	15	5	0,6	2,2	Sato ve ark. 2003
400	Kesikli	5	Lignin	0,3	60	80	2,4	23,6	Osada ve ark. 2007
450	Kesikli	5	Lignin	0,7	60	100	4,1	27,7	Yamaguchi ve ark. 2009
450	Sürekli	5	Glikoz	-	0,33	100	33,4	6,5	Azadi ve ark. 2010
500	Kesikli	5	Selüloz	2,5	20	100	17,0	12,0	Hao ve ark. 2005

4.3.7. Oksitleyici Eklenmesi

SKSG işlemi endotermik bir reaksiyondur bundan dolayı reaksiyonun gerçekleşmesi için sisteme dışarıdan enerji verilmesi gerekmektedir. Genellikle reaktöre dışarıdaki bir enerji kaynağından enerji verilir. Biyokütle CO₂ ve H₂O oluşturmak üzere oksitlenebilir:



Oksidasyon reaksiyonu ekzotermik bir reaksiyondur. Böylece, biyokütle stokiyometrik oksijenden daha az oksijenle gazlaştırılabilir ve reaktör gerekli ısıyı ortamda meydana gelen oksidasyon reaksiyonundan açığa çıkan ısıdan karşılar. Yapılan çalışmalarda oksitleyici olarak H₂O₂ kullanılmıştır (Lu ve ark. 2010).

4.4. SKSG Avantaj ve Dezavantajları

Avantajları:

- ✓ Islak biyokütle kullanılabilir. Dolayısıyla suyun uzaklaştırılmasına gereksinim duyulmayıp, atık çamur, bahçe meyve ve sebzeleri, etanol atık ürünü, şarap atığı ürünü, atık su gibi yüksek miktarda su içeren biyokütlelerin kullanımı için uygun bir yöntemdir (Zhang 2008).
- ✓ Reaksiyon ara ürünlerinin çözünürlüğü yüksek olduğundan katran ve katı ürün miktarı azalır. Ara ürünlerin süperkritik sudaki yüksek çözünürlüğü sayesinde su ve organik moleküllerin reaksiyona girerek parçalanmalarını kolaylaştırır (Suzanti ve ark. 2014).
- ✓ Yoğunluk ve sıcaklığın kolayca kontrol edilebilmesi ve böylece dielektrik sabitinin değiştirilebilmesinden dolayı, su polar, yarı-polar veya apolar bir çözücü gibi davranabilir. Süperkritik suyun hidrokarbon bileşiklerini kolayca çözebilmesinden dolayı geleneksel gazlaştırma sistemlerindeki iç

kütle transfer direncinin sınırlayıcılığı olmadığından, reaksiyon hızlı ve tam olarak gerçekleşir (Guo ve ark. 2010; Suzanti ve ark. 2014).

- ✓ Yüksek gazlaştırma verimliliğine sahiptir. Su süperkritik halde bulunduğu zaman dielektrik sabiti, hidrojen bağlarının sayısı ve kuvveti çok daha düşüktür. Bundan dolayı süperkritik su, organik bir çözücü gibi davranıp çoğu organik bileşiklerini tamamen çözme yeteneği kazanır. Böylece gazlaştırma için oldukça önemli bir durum olan tek fazlı bir ortam sağlanmış olur.
- ✓ Gaz ürünlerde hidrojen miktarı yüksektir. Böylece hidrojenin gaz ürün karışımından ayrılma basamağının maliyeti azalır. SKSG yöntemiyle biyokütle küçük molekül ve gazlara hızla parçalandığından katran ve katı ürün oluşumu az olup hidrojenin hacimsel verimi %50'nin üzerine çıkabilir.
- ✓ Reaksiyonlar tek fazda gerçekleştiğinden ve düşük kütle aktarım direncinden dolayı reaksiyon süreleri oldukça kısa olduğundan küçük reaktörlerin kullanımı uygun hale gelir (Suzanti ve ark. 2014).
- ✓ Temiz gaz elde edilebilir. H_2S , NH_3 ve HCl gibi istenmeyen bileşikler reaksiyon sırasında oluşabilir ancak bu bileşenlerin sistem basıncında sudaki çözünürlükleri yüksek olduğundan ortamdan kolayca uzaklaştırılabilirler (Zhang 2008).
- ✓ Süperkritik gazlaştırma ile oluşan hidrojen yüksek basınç altında olduğundan, doğrudan depolanabilir. Böylece gazı sıkıştırma için gerekli olan maliyetten kaçınılmış olur (Byrd ve ark. 2007).

Dezavantajları:

- ✓ Reaksiyonların yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta gerçekleşmesi reaktör ve diğer ekipmanların özel materyallerden yapılmasını ve özel güvenlik tedbirlerinin alınmasını gerektirir. Materyal seçiminde dikkat edilmesi gereken üç parametre vardır: korozyon, basınç dayanıklılığı ve hidrojen yaşlanması. Malzemenin gücünün azalmasına neden olan yüksek sıcaklık

ve basınçta gerçekleşen reaksiyonlar, hidrojenle temas ve mekanik kısıtlamalar uygun bir malzeme seçimini gerektirmektedir.

- ✓ Reaksiyon sonucunda oluşan katı ürün ve reaksiyon ortamında çözünmeyen tuzlardan dolayı tıkanma problemleri oluşur. Tıkanmalar, hammaddenin ısıtma hızı düşük olduğunda reaktör girişinde de oluşabilir. Ayrıca, biyokütlenin yapısında bulunan sudaki çözünürlüğü düşük olan inorganik bileşikler birleşerek daha büyük tanecikler oluşturarak reaktörün tıkanmasına neden olabilirler. Bunun yanı sıra, biyokütlenin yapısında bulunan inorganik maddeler su-gaz yer değiştirme reaksiyonunu katalizleyerek hidrojen verimini arttırıcı etki yapmaktadır (Zhang 2008; Suzanti ve ark. 2014).
- ✓ Süperkritik su ile biyokütlenin gazlaştırılması tekniği ile yapılmış birçok çalışma mevcut olmasına rağmen, biyokütlenin süperkritik sudaki reaksiyonu ile ilgili temel bilgiler hala tam olarak edinilememiştir çünkü reaksiyonun oldukça yüksek sıcaklık ve basınçta gerçekleşmesi ve suyun süperkritik fazda olması reaksiyon ortamının anlaşılmasını güçleştirmektedir (Zhang 2008).

4.5. SKSG Sürecinin Termodinamik Modellenmesi

Termodinamik açıdan denge hali, sistemin yatışkın bir durumda olması yani ileri ve geri reaksiyonların kimyasal dengeye gelmesi demektir (Abuadala 2010). Teorik olarak tüm sistemler belli bir süre sonra yani sistemde gerçekleşen tüm reaksiyonların tamamlanmasıyla dengeye gelmektedir. Bazı reaksiyonların çok yavaş olmasından ve kinetik etkilerin kısıtlayıcılığından denge durumuna yaklaşılmayabilir. Ancak, yüksek sıcaklıklardaki yüksek reaksiyon hızından dolayı genellikle termodinamik denge haline ulaşılmaktadır (Castello 2013).

Belirli bir basınç ve sıcaklıkta, kendiliğinden gerçekleşen bir kimyasal reaksiyon, Gibbs serbest enerjisi minimuma ulaşana kadar devam etmektedir. Gibbs serbest enerjisi sıcaklık, basınç ve reaksiyon ortamında bulunan bileşenlerin mol sayılarına bağlıdır (Mahishi 2006). Altafini ve arkadaşları denge modellerinin

çok yüksek sıcaklıklarda tam olarak reaksiyonu temsil etmediğini belirtmişlerdir (Altafini ve ark. 2003). Ancak süperkritik su ile gazlaştırmada, süperkritik suyun eşsiz özelliklerinden dolayı, termodinamik denge hali ve yüksek reaksiyon hızlarına ulaşılabilir. Süperkritik su ile biyokütleden enerji elde etmek oldukça iyi bir yöntem olup sıvı ve katı ürün oluşumu minimum iken, gaz ürünündeki H₂ konsantrasyonu maksimum değerine ulaşabilmektedir. 600°C ve suyun süperkritik basıncının daha yüksek değerlerinde su kuvvetli bir oksitleyici duruma gelerek, gaz ürün oluşumunu maksimize eden bir reaksiyon ortamı için uygun şartlar sağlanmış olmaktadır (Ortiz ve ark. 2011).

Ginsburg ve arkadaşları gazlaştırma sonucunda oluşan azot ve kükürt miktarlarının ihmal edilebilecek kadar az olduğunu belirtmişlerdir (Ginsburg ve Lasa 2005). Bundan dolayı çoğu denge modelleri H₂, CO, CO₂ ve CH₄ temel bileşenlerini içermektedir. Denge modellemeleri için iki yaklaşım mevcuttur; stokiyometrik ve stokiyometrik olmayan model (Abuadala 2010).

Süperkritik su ile gazlaştırmada bugüne kadar yapılan araştırmalar çoğunlukla deneysel çalışmaları kapsamakta olup çeşitli reaktörlerde farklı hammaddeler (model bileşenler ve gerçek biyokütleler) kullanılarak oluşan gaz ve sıvı ürünlerin kompozisyonları belirlenmiştir. Ayrıca hidrojen seçiciliğini arttırmak ve reaksiyon sıcaklığını düşürerek süperkritik su gazlaştırma tekniğini geliştirmek amacıyla farklı katalizörlerin geliştirilmesi üzerinde de çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Ancak bu alanda yapılmış modelleme çalışmaları sınırlı sayıda olup bu teknolojinin daha iyi anlaşılabilmesi için gerçekleştirilen araştırmaların sayısı her geçen yıl artmaktadır (Castello ve Fiori 2011). SKSG işleminde piroliz, hidroliz, buhar reforming, su-gaz yer değiştirme ve metanlaştırma gibi kompleks reaksiyonlar gerçekleşmektedir (Yan ve ark. 2006). Bundan dolayı reaktör ve ayırım ekipmanlarının tasarımı için reaksiyon ortamındaki faz dengelerinin iyi anlaşılması gerekmektedir (Feng ve ark. 2004). Denge hesaplamaları proses tasarımı, geliştirilmesi ve uygulanması için gerekli olan termodinamik kısıtlamaların belirlenmesi ve yol göstermesi açısından önemlidir (Yan ve ark. 2006; Guo ve ark. 2007).

4.5.1. Stokiyometrik Model Yaklaşımı

Stokiyometrik yaklaşım, kimyasal reaksiyon dengesi temeline dayanmaktadır. Genellikle reaksiyon ortamında bulunma olasılığı yüksek miktardaki bileşenleri içeren reaksiyonlar temel alınmaktadır. Diğer bir deyişle, farklı maddeleri içeren birbirinden bağımsız reaksiyon denklikleri oluşturulduktan sonra bu reaksiyonlar sonucunda oluşan maddelerin denge kompozisyonları belirlenir. Böylece her bir reaksiyonun modele katılımı sağlanmış olduğundan reaksiyonlar kolaylıkla tanımlanabilmektedir (Castello ve Fiori 2011). α miktarındaki biyokütle ile γ miktarındaki su için reaksiyon denkliği aşağıdaki gibi ifade edilir:



$C_a H_b O_c$ biyokütlenin kimyasal formülü olup, a, b ve c sırasıyla C, H ve O'ın elementel analizi sonucunda belirlenmektedir. Biyokütlenin düşük miktarlarda N ve S içerdiği düşünülürse ve bu elementler ihmal edilirse, C, H ve O için atom denkliği aşağıdaki gibi yazılır:

$$C: \quad n_1 + n_3 + n_4 + n_5 = a\alpha \quad (4.40)$$

$$H: \quad 2n_2 + 4n_5 = 2\gamma + b\alpha \quad (4.41)$$

$$O: \quad n_3 + 2n_4 = \alpha c + \gamma \quad (4.42)$$

Gazlaştırma sırasında gerçekleşen önemli reaksiyon denklikleri olan Boudouard, SGYD ve metanlaştırma reaksiyonu için denge sabitleri aşağıdaki şekilde yazılır:

$$K_1 = \frac{y_{CO}^2 P}{y_{CO_2}}; \quad K_2 = \frac{y_{CO_2} y_{H_2} P}{y_{CO} y_{H_2O}}; \quad K_3 = \frac{y_{CH_4}}{y_{H_2}^2 P} \quad (4.43)$$

Denge sabiti (K) Gibbs Serbest Enerjisine bağlı olarak aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$K = \exp \left[\frac{-\Delta G}{RT} \right] \quad (4.44)$$

Yukarıdaki eşitliklerde y_i i bileşenin mol kesri, P reaksiyon basıncı, T reaksiyon sıcaklığı, ΔG ise reaksiyonun standart Gibbs serbest enerjisidir. Eşitlikler atom denklikleriyle birlikte çözülerek mol kesirleri sıcaklık ve basınca bağlı olarak belirlenmektedir (Abuadala 2010).

Bu yaklaşım Letellier ve arkadaşları tarafından 2010 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada mevcuttur. Bu çalışmada 7 ayrı reaksiyon göz önüne alınarak reaksiyon sonucunda oluşan maddelerin sıcaklığa bağlı olarak denge kompozisyonları belirlenmiştir. Aynı çalışma grubunun 2011 yılında yaptıkları bir çalışmada ise, enerji denklikleri kurularak aynı model kullanılmıştır. Bu çalışmada, reaktöre bir oksidasyon ajanı eklendiğinde, dışarıdan herhangi bir enerjiye gereksinim duyulmadan sistemin ototermal bir çalışma rejimine sahip olabileceği sonucuna varılmıştır (Letellier ve ark. 2010).

4.5.2. Stokiyometrik Olmayan Model Yaklaşımı

Stokiyometrik olmayan yaklaşımda reaksiyon sonucunda oluşacak ürünler tanımlanarak Gibbs serbest enerjisini minimum yapan ürün kompozisyon dağılımı belirlenmektedir. Bu yaklaşımla, herhangi bir stokiyometrik eşitliğin belirlenmesine gerek olmayıp reaksiyona giren su ve biyokütle miktarının bilinmesi yeterli olmaktadır (Abuadala 2010).

Bu yöntem daha önce Tang ve Kitawaga tarafından Peng-Robinson hal denklemi kullanılarak uygulanmıştır. Çalışmanın sonucunda, yüksek sıcaklık, düşük basınç ve biyokütle konsantrasyonunun hidrogen üretimi için ideal koşullar olduğu belirlenip deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Tang ve Kitawaga 2005). Benzer yaklaşım Yan ve arkadaşları tarafından 2006 yılında, Duan hal denklemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Yan ve ark. 2006). Castello ve arkadaşları 2011 yılında, stokiyometrik olmayan yöntemle, oluşan ürünlerin kompozisyonlarının sıcaklık, basınç, hammadde konsantrasyonu ve çeşidine bağlı olarak değişimini ve sistemin enerji gereksinimini belirlemişlerdir (Castello ve Fiori 2011).

4.6. Literatür Taraması

Rashidi ve Tavasoli NiCNT nanokatalizörü varlığında şeker kamışı küspesinin, süperkritik suda gazlaştırılmasını araştırmışlar ve 400°C sıcaklık, 20 dk reaksiyon süresi ve %7,7 şeker kamışı küspesi ile 21,8 mol H₂/kg biyokütle elde etmişlerdir (Rashidi ve Tavasoli 2015).

Sheikhdavoodi ve ark. şeker kamışı küspesini 25 MPa basınç ve 400-800°C reaksiyon sıcaklıklarında, kesikli reaktörde beş farklı alkali katalizör (NaOH, KOH, K₂CO₃, Na₂CO₃ ve KHCO₃), Raney Nikel ve aktif karbonla gazlaştırmışlar ve en yüksek hidrojen verimi (75,6 mol/kg biyokütle), karbon gazlaştırma etkinliği (%100) ve hidrojen gazlaştırma etkinliğini (%266) %50 KOH katalizörü varlığında 800°C'de elde etmişlerdir (Sheikhdavoodi ve ark. 2014).

Ding ve ark. katalizörsüz ve katalizörlü (NaOH ve Ni bazlı katalizör) ortamda 400°C ve 500°C'de 30 dk süreyle glikozun süperkritik su ile gazlaştırılmasını araştırmışlardır. Katalizörsüz ortamda yapılan çalışmalar sonucunda kütlece %8-17 gaz, %21-24 katı, %17-26 sıvı ürün elde edilmiştir. 500°C'de, %3 biyokütle oranında ve katalizör ortamında gerçekleştirilen çalışma sonucunda H₂ veriminin katalizörsüz verime göre %135 (0,5 mol/kg biyokütleden 1,18 mol/kg biyokütle değerine) oranında arttığı tespit edilmiştir (Ding ve ark. 2014).

Madenoğlu ve ark. 400-600°C'de 20-42,5 MPa basınçlarda, 1 saat süreyle K₂CO₃ katalizörü varlığında %8 konsantrasyona sahip glikozun süperkritik suda gazlaştırılmasını araştırmışlardır. Kesikli reaktörde gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda maksimum 600°C'deki H₂ miktarı 21,5 mol/kg glikoz olarak belirlenmiştir (Madenoğlu ve ark. 2013).

Schumacher ve ark. deniz yosununu 500°C'de, 1 saat reaksiyon süresinde kesikli bir reaktörde gazlaştırmışlar ve katı madde oluşumunun lignoselülozik ve protein içeriği yüksek atıklara göre önemli derecede düşük olduğunu belirtmişlerdir. Karbonhidrat içeriği yüksek olan su yosununun lignoselülozik maddelere göre daha kolay gazlaştırılabildiği sonucuna varılmıştır. Bunun nedeninin de su yosunlarında bulunan inorganik tuzların su-gaz yer değiştirme reaksiyonunu katalizlemesinin olduğunu belirtmişlerdir. Gaz ürünler temel olarak

H₂, CH₄ ve CO₂'den oluşmakta ve H₂ verimi 11,8-16 g/kg su yosunu, CH₄ verimi ise 39–104 g/kg su yosunu olarak belirtilmektedir (Schumacher ve ark. 2011).

Bryd ve ark. işlenmemiş çimen saplarının süper kritik su ortamında 600°C ve 250 bar basınç altında gazlaştırılması üzerine çalışma yapmışlardır. Katalizör olarak Ni, Co ve Ru metallerinin TiO₂, ZrO₂ ve MgAl₂O₄ maddeleriyle desteklenmiş hallerini kullanmışlardır. MgAl₂O₄ katalizörünün SKSG süreci için uygun olmadığını, en yüksek hidrojen veriminin Ni/ZrO₂ katalizörü varlığında 0,98 mol H₂/mol C olarak elde edildiğini belirtmişlerdir (Bryd ve ark. 2011).

Youssef ve ark. oleik asit model bileşiğinden süperkritik su ortamında hidrojen üretmişlerdir. Reaksiyonları kesikli reaktörde 400-500°C sıcaklık aralığında ve 28 MPa basınçta gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sıcaklığının ve bazı ticari katalizörlerin gazlaştırma, hidrojen gazı verimi ve sıvı ürünün bileşimine etkisini incelemişlerdir. Hidrojen verimini pellet Ru/Al₂O₃ ve toz Ni/silika-alümina katalizörleri kullanıldığında 15 mol H₂/mol oleik asit olarak belirlemişlerdir (Youssef ve ark. 2011).

Hendry ve ark. glikozu 750-800°C sıcaklıklarda, 4-6,5 s reaksiyon sürelerinde süperkritik su ile sürekli bir sistemde gazlaştırmışlar ve 800°C ve 4 s reaksiyon süresinde gazlaştırma hızının daha önceki yapılan bilimsel çalışmalardakinin 6 katı daha fazla olduğunu (36 g/Ls) belirtmişlerdir (Hendry ve ark. 2011).

Bennekom ve ark. gliserol ve metanolü Na₂CO₃ katalizörü varlığında, sürekli bir sistemde 450-650°C sıcaklıklarda, 6-173 s reaksiyon sürelerinde ve %3-20 biyokütle konsantrasyonlarında süperkritik su ile gazlaştırmışlardır. Bu çalışmada, gliserol için H₂ veriminin sıcaklıkla arttığı ve maksimum çalışma koşullarındaki H₂ veriminin 5 mol H₂/mol besleme olduğu, metanol için ise maksimum sıcaklıktaki H₂ veriminin 1,7 mol H₂/mol besleme olduğu belirtilmektedir (Bennekom ve ark. 2011).

Kıpçak ve ark. zeytin fabrikası atık suyu kullanarak süperkritik suda hidrotermal gazlaştırmayı incelemişlerdir. Hidrotermal gazlaştırma deneyleri zeytin fabrikası atık suyu için beş farklı reaksiyon sıcaklığında (400, 450, 500, 550 ve 600 °C) ve beş farklı reaksiyon süresinde (30, 60, 90, 120 ve 150 s) 25 MPa basınç altında gerçekleştirilmiştir. Gaz ürünleri ağırlıklı olarak hidrojen,

karbon dioksit, karbon monoksit ile metan, etan, propan ve propilen gibi hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Gaz ürünün maksimum miktarı 30 s reaksiyon süresi ile 550°C reaksiyon sıcaklığında 7,71 mL/(mL zeytin fabrikası atık suyu) olarak elde edilmiştir. Elde edilen gaz karışımı (H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CO_2 , C_3H_6) içerisindeki hidrojen miktarı molce %9,23 olarak belirlenmiştir (Kıpçak ve ark. 2011).

Therdthianwong ve ark. farklı etanol konsantrasyonları ve su:etanol oranlarında (3, 20 ve 30), oksijenli ve oksijensiz ortamda, 500-600°C reaksiyon sıcaklığında 25MPa basınçta süperkritik suda etanolün oksidatif reformingi ile hidrojen üretimini araştırmışlardır. Hidrojen; düşük miktarlarda bulunan karbon dioksit, metan ve karbon monoksit göre ana ürün olarak oluşmuştur. Asetaldehit ve metanol gibi sıvı ürünlerin oluşumu gözlemlenmiştir. Etanol dönüşümü ile hidrojen verimi ve seçiciliği, etanol-su oranı ve artan reaksiyon sıcaklığı ile önemli ölçüde artmıştır. Etanol neredeyse tamamen parçalanmış ve karbon oluşumu gözlemlenmeksizin su:etanol oranı 30 ve 550°C reaksiyon sıcaklığında 2,6 H_2/CO oranında hidrojen dönüşümü belirlenmiştir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda (>550°C) ve düşük etanol-su oranında kok oluşumunun gözlenmediği belirtilmektedir (Therdthianwong ve ark. 2011).

Susanti ve ark. model bir bileşen olan izooktanı 763°C sıcaklık ve 25 MPa basınçta sürekli bir sistemde 60-120 s reaksiyon sürelerinde gazlaştırmışlardır. 106 s reaksiyon süresi ve %6,3 izooktan konsantrasyonunda, belirlenen koşullardaki maksimum teorik H_2 veriminin %50'sinden fazla olan, 108,5 mol H_2/kg izooktan gibi yüksek bir verim elde etmişlerdir. Gaz karışımının bileşimini ise; molce %68 H_2 , %20 CO_2 , %9,8 CH_4 , %1,3 CO ve %0,9 C_2H_6 oluşturmaktadır (Susanti ve ark. 2011).

Sınağ ve ark. protein ve karbonhidratça zengin olan bebek mamasını suyun kritik yakını bölgesinde (375°C ve 24 MPa) otoklavda, K_2CO_3 , silika üzerinde Ni ve zeolit (HZSM-5) katalizörleri varlığında gazlaştırmışlar ve elde edilen sıvı ve katı ürünlerin bileşimlerini belirlemişlerdir (Sınağ ve ark. 2010).

Lu ve ark. glikozun süperkritik su varlığında gazlaştırılmasını kesikli bir sistemde, 400°C ve 24,5 MPa koşullarında incelemişler ve farklı katalizörler sentezleyerek ($Ni/\gamma-Al_2O_3$ ve $Ni/CeO_2-\gamma-Al_2O_3$) bu katalizörlerin hidrojen verimi

ve seçiciliği üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Buna bağlı olarak, Ni/CeO₂- γ -Al₂O₃ katalizörün hidrojen verimi ve seçiciliğinin Ni/ γ -Al₂O₃'e göre daha fazla olduğu ve Ni/CeO₂- γ -Al₂O₃ katalizöründeki Ce'un karbon birikmesi ve koklaşmayı önlediği böylece katalizörün deaktivasyonunu da engellediği belirtilmektedir. Ni/CeO₂- γ -Al₂O₃ katalizörü ile en iyi hidrojen verimine (13 mol H₂/kg glikoz) ulaşılmıştır (Lu ve ark. 2010).

Sınağ ve ark. selüloz ve talaşı 225-375°C sıcaklıklarda süperkritik su yakın bölgesinde K₂CO₃, HZSM-5 ve SiO₂ destekli Ni katalizörleri varlığında su ile gazlaştırmışlardır. Gaz ürün karışımında H₂, CO₂, CO ve CH₄'ü, sıvı ürün karışımında ise asetik asit, formik asit, glikolik asit, aldehytler (asetaldehit, formaldehit), fenol ve fenol bileşikleri, furfural, metil furfural ve hidroximetil furfural gibi bileşiklerin varlığını tanımlamışlardır. En yüksek H₂ verimine (yaklaşık 0,09 mol H₂/kg biyokütle) 375°C'de Ni/SiO₂ katalizörü ile ulaşılmıştır (Sınağ ve ark. 2009).

Yanık ve ark. üç farklı biyokütleyi (mısır sapı, mısır koçanı gibi lignoselülozik maddeler ve deri endüstrisi atığı) farklı katalizörler (K₂CO₃, trona (Na₃H(CO₃)₂.2H₂O) ve kırmızı çamur (Al üretiminden elde edilen Fe-oksit içeren atık)) varlığında süperkritik su ile kesikli reaktörde 500°C'de gazlaştırmışlar, katalizör tipinin gaz ürün kompozisyon ve miktarı, suda çözünen madde miktarları üzerine etkisini incelemişlerdir. Tronanın gazlaştırma aktivitesinin K₂CO₃'üne benzer olduğu, trona ve kırmızı çamur katalizörlerinin SKSG yöntemi ile hidrojen üretimi için kullanılan ticari alkali katalizörlere alternatif katalizörler olduğunu belirlemişlerdir. En yüksek hidrojen verimi (11,88 mol H₂/kg biyokütle) mısır koçanı ile trona katalizörü varlığında gerçekleştirilen gazlaştırma işlemi ile elde edilmiştir (Yanık ve ark. 2008).

Guan ve ark. selülozu K₂CO₃ ve Ca(OH)₂ katalizörleri varlığında, 450-500°C'de, 24-26 MPa basınçta ve 20 dakika reaksiyon süresinde süperkritik su ile gazlaştırmışlar ve K₂CO₃ ile 9,5 mol H₂/kg biyokütle (katalizörsüz verimin 2 katı), Ca(OH)₂ ile 8,3 mol H₂/kg biyokütle (katalizörsüz verimin 1,7 katı) elde etmişlerdir (Guan ve ark. 2008).

Lu ve ark. glikoz ve selüloz model bileşikleri ve gerçek biyokütleyi süperkritik su ile gazlaştırmışlar ve gaz ürün olarak H₂, CO₂, CH₄, CO ve az

miktarda da C_2H_6 ve C_2H_4 elde etmişlerdir. Ayrıca SKSG'daki en önemli problemlerden biri olan tıkanmaları gidermek için çözüm araştırmışlardır. Deneysel çalışmalarda hem sürekli reaktör (maksimum çalışma sıcaklık ve basıncı sırasıyla, $650^{\circ}C$ ve 35 MPa), hem de kesikli reaktör (maksimum çalışma sıcaklık ve basıncı sırasıyla, $600^{\circ}C$ ve 25 MPa) kullanmışlardır (Lu ve ark. 2008).

Veriansyah ve ark. benzinin model bileşenlerinden olan izooktanın katalizörsüz ortamda borusal bir reaktörde süperkritik su ile gazlaştırılmasında sıcaklık ($593-694^{\circ}C$), süre (8-16 s), besleme konsantrasyonu (15-23, a/a %) ve oksidan konsantrasyonunun (0-2300 mmol/L) etkisini incelemişler ve maksimum H_2 miktarını (14,7 mol/kg izooktan) $663^{\circ}C$, kütlece %22 izooktan oranı ve 15 s reaksiyon süresinde elde etmişlerdir (Veriansyah ve ark. 2008).

Wahyudiono ve ark. ligninin süperkritik ve kritik bölge civarında ($350-400^{\circ}C$) kesikli reaktörde parçalanmasını incelemişlerdir. Elde ettikleri sıvı ve katı ürünlerin kompozisyonlarını HPLC (yüksek basınç sıvı kromatografi) ve FT-IR (Fourier transform infrared spektrometre) ile belirlemişlerdir. Sıcaklığın artmasıyla oluşan CO_2 ve H_2 oranı önemli ölçüde artmakta olduğu, CO miktarındaki artışın çok az, CH_4 miktarında ise azalma olduğu gözlenmiştir (Wahyudiono ve ark. 2006).

Jarana ve ark. endüstriyel atıkları (metal endüstrisi atıkları ve alkol üretimi atığı) süperkritik su ile KOH katalizörü varlığında, $450-550^{\circ}C$ 'de sürekli bir sistemde gazlaştırmışlardır. Oksitleyici ajan olarak H_2O_2 den gelen O_2 'i kullanmışlar ve sıcaklık, katalizör ve oksitleyici ajan miktarının gaz ürün verimi ve kompozisyonu üzerindeki etkisini incelemişlerdir. En yüksek hidrojen verimi (0,19 mol H_2 /tüm oksidasyon için kullanılan mol O_2), $550^{\circ}C$ 'de kütlece %0,02 KOH varlığında elde edilmiştir (Jarana ve ark. 2008).

Yanık ve ark. altı farklı biyokütle (tütün sapı, mısır sapı, pamuk sapı, ayçiçeği sapı, mısır koçanı, oreganum sapı) ve deri endüstrisi atığını $500^{\circ}C$ 'de kesikli bir reaktörde (1 L hacimli) süperkritik su ile gazlaştırmışlar, elde edilen sıvı ve gaz ürünün bileşimini çeşitli yöntemlerle belirlemişlerdir. Elde edilen hidrojen verimi 4,05-4,65 mol H_2 /kg biyokütle olarak bulunmuştur (Yanık ve ark. 2007).

Yan ve ark. kömür ve biyokütlenin (karboksümetil selüloz-CMC) birlikte gazlaştırmasını sürekli bir sistemde gerçekleştirmişler ve sıcaklık, basınç (20-25 MPa), reaksiyon süresi (15-30 s), gazlaştırma şeklinin (geleneksel ve süperkritik su gazlaştırması) ve biyokütlenin oranının (kütlece %1,2-2,0) hidrojen verimine etkisini 650°C reaksiyon sıcaklığı ve kütlece %0,1 NaOH katalizörü varlığında incelemişlerdir. Sonuç olarak geleneksel gazlaştırmada %40 hidrojen elde edilirken süperkritik su gazlaştırmasında %58,4 H₂ elde edilmiştir. Genel olarak basıncın H₂ verimini çok az arttırdığı, reaksiyon süresinin 15 saniyeden 30 s'ye arttırıldığında H₂ veriminin azaldığı, biyokütlenin katı madde içeriği arttığında verimin azaldığı sonucuna varılmıştır (Yan ve ark. 2007).

Fıstık kabuğu ile (%9,09 (a/a)) süperkritik su ortamında gerçekleştirilen gazlaştırmada K₂CO₃, ZnCl₂, R-Ni ve ZnCl₂:R-Ni karışımlarının katalizör olarak kullanıldığında ZnCl₂'nin hidrojen üretiminde K₂CO₃'den daha aktif olduğu belirlenmiştir. R-Ni'in katalitik aktivitesi ZnCl₂ ve K₂CO₃'den yüksek olmasına rağmen hidrojen seçiciliği daha düşüktür. En yüksek hidrojen verimi 22 mol/kg besleme olarak ZnCl₂:R-Ni karışımı kullanıldığında elde edilmiştir (Guo ve ark. 2007).

Selülozun gazlaştırılmasında CeO₂, nCeO₂, n(CeZr)_xO₂, Pd/C and Ru/C metal katalizörleri içeren kesikli reaktör kullanılmıştır. CeO₂, nano-CeO₂ ve nano-(ZrCe)_xO₂ metal oksitlerinin aktiviteleri selülozun gazlaştırılmasında yetersiz kalmıştır. Ru'un Pd'a göre aktivitesinin yüksek olduğu belirlenmiştir. En yüksek hidrojen verimi 16,64 mol/kg selüloz olarak Ru/C katalizörü kullanıldığında elde edilmiştir (Lu ve ark. 2006; Guo ve ark. 2007).

D'Jesus ve ark. mısır nişastası, mısır yemi ve yonca biyokütlelerini süperkritik su ile gazlaştırmışlar ve basınç, sıcaklık, süre ve alkali ilavesinin reaksiyona etkilerini araştırmışlardır. Bu amaçla yatay sürekli bir gazlaştırma reaktörü (maksimum çalışma sıcaklık ve basıncı sırasıyla 700°C, 45 MPa) tasarlamışlar ve gazlaştırma verimini arttırmak ve katı oluşumunu önlemek amacıyla reaktörden önce bir ön ısıtıcı ilave etmişlerdir. Reaktör duvarı Inconel 625 olarak seçilmiştir çünkü paslanmaz çelikten yapılmış reaktörün su-gaz yer değiştirme reaksiyonunu katalizlediği daha önceki yapılan çalışmalarda belirtilmektedir. Çalışmanın sonucunda basıncın gazlaştırma reaksiyonunu

etkilemediği, sıcaklık artışının verimi önemli derecede arttırdığı belirlenmiştir. Ayrıca ortama eklenen potasyumun (KHCO_3 formunda) mısır nişastası ile elde edilen hidrojen verimini arttırdığı çünkü ortamdaki CO'nin KOH ile reaksiyona girmesi sonucunda format tuzunu (HCOOK) oluşturduğu ve format tuzunun da su ile reaksiyona girerek hidrojen oluşturduğu belirtilmektedir. Ancak doğal yapısında potasyum içeren diğer biyokütlelere eklenen potasyumun gazlaştırma verimini etkilemediği belirlenmiştir (D'Jesus ve ark. 2006).

Hao ve ark. selüloz ve talaşı hidrojen zengin gaz oluşumu için gazlaştırmış ve Ru/C, Pd/C, CeO_2 , nano- CeO_2 ve nano-(CeZr) O_2 'u katalizör olarak kullanmışlardır. Sonuç olarak katalizörlerin aktiviteleri sırasıyla, Ru/C>Pd/C>nano-(CeZr) O_2 >nano- CeO_2 > CeO_2 olarak belirlenmiştir. CMC içerisinde %10'luk selüloz veya talaş Ru/C katalizörü varlığında 500°C, 27 MPa basınçta, 20 dak. reaksiyon süresinde süperkritik su ile gazlaştırıldığında, 100 g hammadde başına, 2-4 g hidrojen üretilmiş ve koşullar iyileştirildiğinde bu verimin 11-15 g'a arttırılabileceği belirtilmektedir (Hao ve ark. 2003).

Hao ve ark. iki farklı materyal kullanarak 500°C sıcaklık, 27 MPa basınç ve 1200 sn reaksiyon süresinde Ru/C katalizör eşliğinde gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda 16,7 mmol H_2 /g selüloz, 12,7 mmol H_2 /g talaş elde etmiş; 2003 yılında yaptığı çalışmada ise hammadde olarak glikozu kullanarak 600°C sıcaklık, 25 MPa basınç ve 216 s reaksiyon süresinde %41,8 H_2 elde etmiştir (Hao ve ark. 2005).

Sınağ ve ark. %5 glikozu, katalizörsüz ve K_2CO_3 (kütlece %0,5), Raney nikel (kütlece %50 su, %50 Raney nikel içeren %1'lik süspansiyon) katalizörleri varlığında 500°C sıcaklık, 30 MPa basınç, 1 ve 3 K/dak ısıtma hızları ile ve 1 saat reaksiyon süresince süperkritik su ile gazlaştırmışlar ve ısıtma hızı ve katalizör türünün gazlaştırma sonucunda oluşan ara ürünlerin verimine etkisini araştırmışlardır (Sınağ ve ark. 2004).

Kruse ve ark. biyokütleyi 500°C, 30-50 MPa basınç aralığında ve 1,5-10,5 dak. reaksiyon sürelerinde sürekli karıştırılmalı reaktörde süperkritik su ile gazlaştırmış ve sonuç olarak gaz, sıvı ve az miktarda da katı ürün elde etmişlerdir. Elde ettikleri sıvı ürün karışımdaki bileşenler; etanol, metanol, formik asit, asetik asit, formaldehit, asetik aldehit, levulinik asit, siklopenten-1-1, furfural, metil

furfural, m/p-krezoli o-krezol ve fenol olarak belirlenmiştir. Elde edilen gaz karışımının bileşimi ise hacimsel olarak (%1,8 kuru madde içeriğine sahip biyokütle için, %0,29 CO, %0,86 CH₄, %33,4 CO₂ ve %65,4 H₂; %5,4 kuru madde içeriğine sahip biyokütle için ise %0,65 CO, %10 CH₄, %36,3 CO₂ ve %53,1 H₂) Gaz Kromatografi cihazı ile belirlenmiştir (Kruse ve ark. 2003).

Sınağ ve ark. glikozu %0,5 K₂CO₃ ve %5 KOH katalizörleri varlığında 400-500°C sıcaklık ve 30-50 MPa basınç aralığında süperkritik su ile gazlaştırmışlar, katalizörün ürün verimi üzerindeki etkisini incelemişler ve K₂CO₃ katalizörünün varlığının hidrojen ve fenol verimini arttırdığını tespit etmişlerdir. Elde edilen başlıca sıvı ürünler furfural, fenol ve organik asitlerdir (Sınağ ve ark. 2003).

Arita ve ark. etanolden katalizörsüz ortamda 400-500°C sıcaklık ve 10-60 dakika reaksiyon sürelerinde, kuartz reaktörde başlıca ürün olarak H₂, CH₄ ve CH₃CHO elde etmişlerdir. Reaktör duvarlarını paslanmaz çelik veya bakırla kaplayıp ürün verimine etkisini incelemişlerdir. Elde edilen maksimum hidrojenin verimi reaktör duvarı Cu ile kaplandığında molce %2,75 olarak belirlenmiştir (Arita ve ark. 2003).

Tang ve ark. SKSG ile ilgili stokiyometrik olmayan model kullanmışlar ve ürün karışımında H₂O, CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₂H₄ ve C₃H₆ bileşenlerinin olduğunu varsayımlardır. Model, metanol, glikoz, selüloz, katı atıklar, tarımsal kaynaklı ürünler için test edilmiş olup sistemin termodinamik dengeye geldiği varsayılmıştır. Karışımdaki bileşenlerin fugasite katsayısı Peng Robinson hal denklemi ile belirlenmiştir. Sonuçlar Lee ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Glikoz için yapılan testlerde H₂'in mol kesrinin sıcaklıkla arttığı, CH₄ ve CO₂'nin mol kesrinin sıcaklıkla azaldığı, CO'nin ise sıcaklıkla az miktarda artış gösterdiği belirtilmektedir. Deneysel ve teorik çalışmalar 700°C'nin üstündeki sıcaklıklar için örtüşmekte olup; glikozun gazlaştırılmasında düşük sıcaklıklarda suyun harcanmadığı, yüksek sıcaklıklarda harcandığı belirtilmektedir. Karışım içindeki diğer ürünlerin miktarı ise 10⁻⁵'den küçük olduğundan model sonuçlarına katılmamıştır. Ayrıca su-gaz yer değiştirme reaksiyonunun 600°C'nin altında oldukça yavaş olduğu belirtilmektedir (Tang ve Kitagawa 2005).

Yan ve ark. stokiyometrik olmayan yaklaşımla oluşturdukları termodinamik modelde karışımdaki bileşenlerin fugasitelerini belirlemek için Duan hal denklemini kullanmışlardır. Reaktörden çıkan gaz karışımı içerisinde H_2 , CO_2 , CH_4 , CO , H_2O karışımı olduğunu varsayımlardır. Sonuç olarak düşük sıcaklıklarda gaz ürün veriminin $CO_2 > CH_4 > H_2 > CO$ olduğunu; yüksek sıcaklıklarda ise $H_2 > CO_2 > CH_4 > CO$ olduğunu belirlemişlerdir. CO miktarının $647^\circ C$ 'ye kadar arttığını, daha yüksek sıcaklıklarda ise su-gaz yer değiştirme reaksiyonuna göre ortamdaki fazla su ile reaksiyona girerek H_2 ve CO_2 'ye dönüştüğünü belirtmişlerdir. Su-gaz yer değiştirme reaksiyonunun yavaş bir reaksiyon olduğunu ve artan sıcaklıkla denge sabitinin azaldığını fakat bu çalışmada hızlı su-gaz yer değiştirme reaksiyonunun olduğu sonucuna vardıklarını ifade etmişlerdir. H_2 üretimi için uygun olan reaktör sıcaklığını $497-727^\circ C$ olarak vurgulamışlardır. Ayrıca termodinamik olarak maksimum teorik H_2 miktarını farklı biyokütle çeşitleriyle hesaplayarak, C/O molar oranı arttığında H_2 veriminin arttığını belirlemişlerdir (Yan ve ark. 2006).

Guo ve ark. stokiyometrik olmayan yaklaşımla oluşturdukları termodinamik modelde karışımdaki bileşenlerin fugasitelerini belirlemek amacıyla Soave-Redlich-Kwong ve modifiye Huron-Vidal hal denklemlerini kullanmışlar ve reaktörden çıkan karışımda H_2 , CO_2 , CH_4 , CO , H_2O , C_2H_4 ve C_2H_6 ve katı karbonun olduğunu varsayımlardır. Odun talaşı ($CH_{1,35}O_{0,617}$) için çözülen modelde C_2H_4 ve C_2H_6 ve katı karbon miktarlarının kg kuru biyokütle başına 10^{-5} molden küçük olduğu için bu bileşenlerin varlığı ihmal edilmiştir. Artan sıcaklıkla H_2 ve CO_2 miktarlarının arttığı ve H_2 miktarının da $650^\circ C$ 'den sonra sabit kaldığı sonucuna varılmıştır (Guo ve ark. 2007).

Voll ve ark. metanol, etanol, gliserol, glikoz ve selüloz model bileşenlerini kullanarak SKSG'da stokiyometrik olmayan yöntemle Gibbs serbest enerjisinin minimum olduğunu varsayarak termodinamik model oluşturmuşlardır. Reaksiyon karışımının gaz-katı karışımı olduğunu varsayarak gaz fazındaki bileşenlerin ve katının fugasiteleri hesaplayıp her birinin dengedeki mol kesirlerini belirlemişlerdir. Sonuç olarak glikoz için, H_2 ve CO 'ün miktarlarının sıcaklıkla arttığı, CH_4 ve CO_2 'nin miktarlarının ise azaldığı sonucuna varmışlardır. Belirlenen sonuçlar Tang ve arkadaşlarının sonuçlarıyla karşılaştırılmış olup

selüloz için ise düşük sıcaklıklarda (327-427°C) H₂ veriminin düşük olduğunu, bu sıcaklığın üzerinde verimin arttığını belirlemişlerdir (Voll ve ark. 2009).

Castello ve ark. stokiyometrik olmayan model yaklaşımıyla SKSG için termodinamik model oluşturmuşlar ve denge konsantrasyonlarında hem süperkritik fazın hem de katı fazın olduğu varsayımını yapmışlardır. Ayrıca modele NO_x bileşiklerinin de oluştuğunu varsaymışlardır. Modeli hammadde olarak gliserol ve mikrolag için 400-1200°C sıcaklık aralığında test etmişlerdir. Sonuç olarak her iki hammadde için de H₂, ve CO'nin mol kesirlerinin sıcaklıkla arttığını, CH₄, C ve CO₂'nin mol kesirlerinin ise sıcaklıkla azaldığını tespit etmişlerdir. Ayrıca SKSG işleminin 680°C'nin altındaki sıcaklıklarda endotermik, bu sıcaklığın üzerinde ise ekzotermik olduğunu ve az miktarda eklenen O₂ sayesinde de tüm sıcaklık aralıklarında ekzotermik olduğunu vurgulamışlardır (Castello ve Fiori 2011).

Letellier ve ark. stokiyometrik varsayımla SKSG için çeşitli reaksiyon denkliklerini belirleyip, reaktöre giren biyokütle için kütle denklikleri kurarak reaksiyon sonucunda oluşacak maddelerin kompozisyonlarını belirlemişlerdir. Modeli, metanol ve glikoz model bileşenleri için çözüp, H₂, CO₂, CO ve CH₄ için 550-740°C sıcaklık aralığındaki molar kompozisyonlarının değişimini incelemişlerdir. Ayrıca gerçek biyokütle olan atık çamurun gazlaştırılması sonucunda oluşan gazların 700°C'deki kompozisyonlarını belirlemişlerdir. Sonuçları literatürde daha önce yapılmış olan deneysel sonuçlar ile karşılaştırmışlardır. Atık çamur için gerçekleştirilen modelde 700°C'deki gaz kompozisyonunu %59 H₂, %28 CO₂, %0,06 CO, %4 NH₃ ve eser miktarda da CH₄ ve H₂S olarak belirlemişlerdir (Letellier ve ark. 2010).

5. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde, yapılan çalışmalarda kullanılan biyokütle, kimyasal maddeler, cihazlar, yapılan deneysel çalışmalar ve bu çalışmalarda kullanılan deneysel yöntemler hakkında bilgi verilmektedir. Ayrıca denge değerlerinin belirlenebilmesi için önerilen termodinamik model bu bölümde verilmektedir.

5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Biyokütle, Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Bu bölümde, kullanılan biyokütle, kimyasal maddeler, cihazlar, yapılan deneysel çalışmalar ve yöntemleri hakkında bilgi verilmektedir.

5.1.1. Materyal

Deneysel çalışmalarda Aroma Meyve Suyu (Bursa) fabrikasının atık ürünü olan meyve posası kullanılmıştır.

5.1.2. Kimyasal Maddeler

Diklorometan	Merck
Saf su	Distile edilmiş
Dietil eter	Merck
Potasyum Hidroksit	Merck
Potasyum Karbonat	Merck
Ru/C	Alfa-Aesar
Ksilen	Merck
Hekzan	Merck
Sülfürik asit	Merck
Benzen	Merck
Etanol	Merck

Nitrik asit	Merck
Perklorik asit	Merck
Hidrojen	Yüksek saflıkta
Metan	Yüksek saflıkta
Karbonmonoksit	Yüksek saflıkta
Karbondioksit	Yüksek saflıkta
Etan	Yüksek saflıkta
Etilen	Yüksek saflıkta
Propan	Yüksek saflıkta
Propilen	Yüksek saflıkta

5.1.3. Kullanılan Cihazlar

Yüksek sıcaklık-yüksek basınç reaktör sistemi	Parker Autoclave Engineers
Mikro Gaz Kromatografi (μ GC)	SRA T-3000
Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi (GC/MS)	HP 6890-HP 5973
Kül fırını	Nabertherm
Soxhlet cihazı	Interlab
Kalorimetre Bombası	IKA C200
Elementel analiz cihazı	Leco TruSpec CHN
Desikatör	Interlab
Mikrodalga numune hazırlama ünitesi	Cem Mars 5
İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP-OES)	Varian 720 ES
X-Işınları Difraktometresi (XRD)	Rigaku Rint 2200
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	Zeiss Evo 50 EP
Yüzey Alanı Tayin Cihazı (BET)	Quantachrome NOVA 2200
Etüv	Ecocell

5.2. Deneysel Yöntem

Bu bölümde, deneysel çalışmalarda kullanılan biyokütlenin özellikleri ve deneysel yöntemler verilmektedir.

5.2.1. Meyve Posasının (Biyokütlenin) Özellikleri

Meyve posasının fiziksel özellikleri (nem, kül, yağ, protein içeriği, ısı değeri ve elementel analizi), kimyasal içeriği (lignin, selüloz ve hemiselüloz) ve ağır metal içeriğinin belirlenmesinde kullanılan yöntemler verilmektedir. Fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan yöntemler özet olarak Çizelge 5.1’de verilmektedir.

Çizelge 5.1. Meyve posasının fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan yöntem ve kaynaklar

Meyve Posasına Uygulanan Analizler	Uygulanan Yöntem/Kaynak
Kül miktar tayini	TS 2131 ISO 928
Nem miktar tayini	Heldrich 1990
Protein miktar tayini	TS1748
Yağ miktar tayini	ISO 734-1
Element tayini	Elementel analiz
Isıl değer	ASTM D240-14

5.2.1.1 Ekstre edilebilen bileşen miktarının belirlenmesi

Kurutulmuş biyokütle örneği (G_0), benzen/etanol (2:1 v/v) çözeltisi ile sabit sıcaklıkta 3 saat boyunca ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon sonucunda kalan posa, 105-110°C’deki fırında sabit tartıma gelene kadar kurutulmuş ve soğutulup sabit tartıma geldikten sonra kütlesi (G_1) belirlenmiştir. Analiz sonucunda numunedeki ekstre edilebilen bileşenlerin (W_1) miktarı hesaplanmıştır (Li ve ark. 2004).

$$W_1 (\%, a/a) = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \times 100 \quad (5.1)$$

5.2.1.2 Hemiselüloz miktar tayini

Elde edilen rafinatın (G_1) üzerine 150 mL (20 g/L yoğunlukta) NaOH çözeltisi eklenip 3,5 saat kaynatılmıştır. Kalıntı Na^+ kalmayıncaya kadar yıkanıp süzölmüş ve sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur. Daha sonra soğutulup tartıldıktan sonra (G_2) örnekteki hemiselüloz miktarı belirlenmiştir (Li ve ark. 2004).

$$W_2 (\%, a/a) = \frac{G_1 - G_2}{G_0} \times 100 \quad (5.2)$$

5.2.1.3 Lignin miktar tayini

Ekstraksiyondan kalan katı fazdan 1 g alınarak sabit tartıma gelene kadar kurutulmuş ve soğutulduktan sonra tartılmıştır (G_3). %72'lik H_2SO_4 çözeltisinden 30 mL eklendikten sonra karışım 8-15°C'de 24 saat bekletilmiştir. 300 mL saf su ile seyreltilip 1 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Soğutulup süzöldükten sonra kalıntı, sülfat iyonu kalmayıncaya kadar yıkanmıştır. Kurutulup soğutulduktan sonra tartılmış (G_4) ve örnekteki lignin miktarı belirlenmiştir (Li ve ark. 2004).

$$W_3 (\%, a/a) = \frac{G_4(1 - W_1)}{G_3} \times 100 \quad (5.3)$$

5.2.1.4 Selüloz miktar tayini

Selüloz miktarı lignin, hemiselüloz ve ekstrakte edilebilen bileşenlerin miktarı toplanıp 100'den çıkarılarak belirlenmiştir (Li ve ark. 2004).

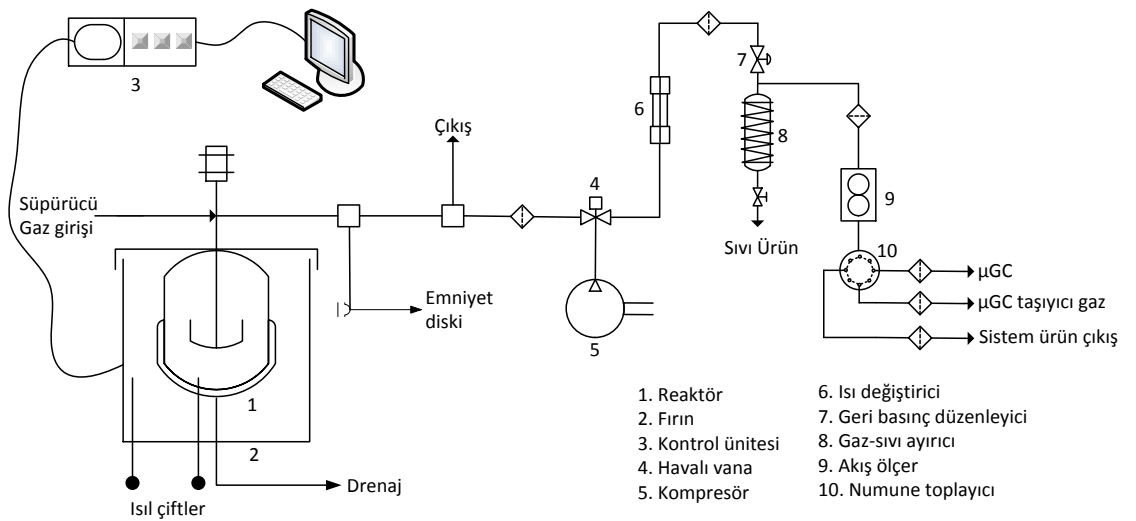
$$W_4 (\%, a/a) = 100 - (Kül + W_1 + W_2 + W_3) \quad (5.4)$$

5.2.1.5 Ağır metal içeriği

105°C’de etüvde kurutulanan hammaddeden 0,5 g alınıp mikrodalga yakma ünitesinde basınç altında 1:3 oranında HClO₄:HNO₃ asitleri ile yakıldıktan sonra ICP-OES ile ağır metal konsantrasyonları (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, B, Fe, P, S, Si, Al, Ca, Hg, K, Mg, Na ve Se) belirlenmiştir.

5.2.2. Meyve Posasının Süperkritik Su ile Gazlaştırılması

Meyve posasının süperkritik su ile gazlaştırılması Parker Hannifin Firması tarafından üretilmiş olan Aotoclave Engineers marka kesikli reaktörde (Inconel 625, 200 mL iç hacim, maksimum sıcaklık ve basınç sırasıyla 650°C ve 35 MPa) gerçekleştirilmiştir. Reaktör, fırının içerisinde olup sistemin sıcaklık ve basıncı kontrol ünitesinden kontrol edilmektedir. Reaktör, reaksiyon sırasında kapalı olan ve kontrol edilebilen havalı vanaya borularla bağlıdır. Havalı vanadan geçişi sağlanan ürünler, ısı değiştiride soğutulduktan sonra basıncı geri basınç düzenleyicide atmosfer basıncına düşürülür. Karışım sıvı ve gaz olarak gaz sıvı ayırıcıda (GSA) ayrıldıktan sonra gaz ürün miktarı cm³/dk olarak akış ölçerle belirlenmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Gazlaştırma sisteminin şematik olarak gösterimi

Akış ölçer N₂ gazı ile kalibre edilmiş olup gaz karışımının gerçek hacmi ve mol sayısı aşağıdaki şekilde belirlenmiştir.

$$DF_k = \frac{1}{\frac{C_i}{DF_i} + \dots + \frac{C_N}{DF_N}} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (5.5)$$

$$V_g = (DF_k) * (V_{AÖ}) \quad (5.6)$$

$$n_g = \frac{P_{atm} V_g}{RT} \quad (5.7)$$

- DF_k : Gaz karışımının dönüşüm faktörü
C_i,...C_N : i bileşenin μGC ile belirlenen molar oranı
DF_i,...DF_N : i bileşenin dönüşüm faktörü
V_g : Gerçek gaz hacmi
V_{AÖ} : Akış ölçerle ölçülen gaz hacmi
n_g : Gazın toplam mol sayısı
T : Akış ölçerden geçen gazın sıcaklığı (25°C)
P_{atm} : Atmosfer basıncı

Elde edilen gaz ürünlerin dönüşüm faktörleri Çizelge 5.2’de verilmektedir.

Çizelge 5.2. Gaz ürün karışımındaki bileşenlerin dönüşüm faktörleri

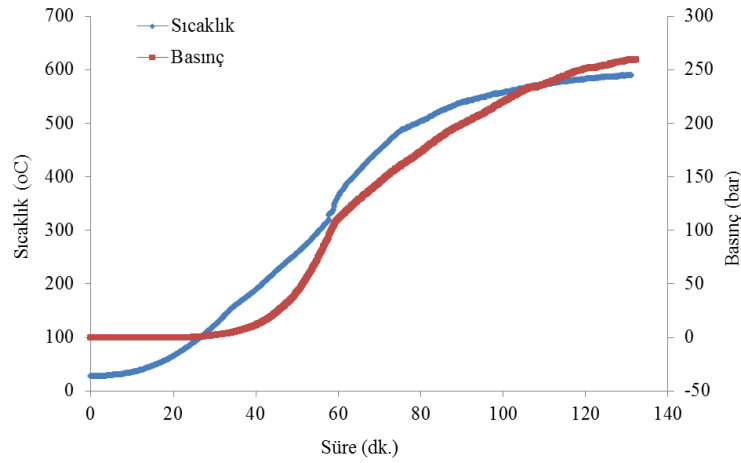
Bileşen	H ₂	CO ₂	CH ₄	CO	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
DF _i	1,021	0,745	0,731	1,001	0,622	0,497	0,405	0,372

Elde edilen gazın hacmi belirlendikten sonra her bir maddenin mol sayıları μGC’den elde edilen molar oranlarla çarpılarak aşağıdaki denkleme göre 1 kg biyokütleden elde edilen gaz miktarları hesaplanmıştır.

$$\frac{[\text{mol}]_i}{\text{kg biyokütle}} = \frac{n_g * C_N}{m_{\text{biyokütle}}} * 1000 \quad (5.8)$$

$m_{\text{biyokütle}}$ = Biyokütledeki katı madde miktarı (susuz ve külsüz bazda)

Deneysel çalışmalar suyun kritik değerlerinin (400°C ve 22 MPa) üzerinde gerçekleştirilmiştir. Meyve posası, su ve bir miktar katalizör (KOH, K₂CO₃ ve Ru/C) tartılıp reaktörün içerisine ilave edildikten sonra bağlantı elemanları takılarak sistem tamamen kapatılmış ve reaktör içerisindeki hava Ar gazı ile süpürülmüştür. Reaktör içerisindeki basınç sıcaklık ve madde miktarına bağlı olarak değişmektedir (Şekil 5.2). Reaksiyon sonucunda, sistemin basıncı kontrol ünitesinden düşürülüp reaksiyon ürününün GSA'ya geçmesi sağlanmıştır. Oluşan gaz ürünün analizi online olarak Mikro Gaz Kromatografi (µGC) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



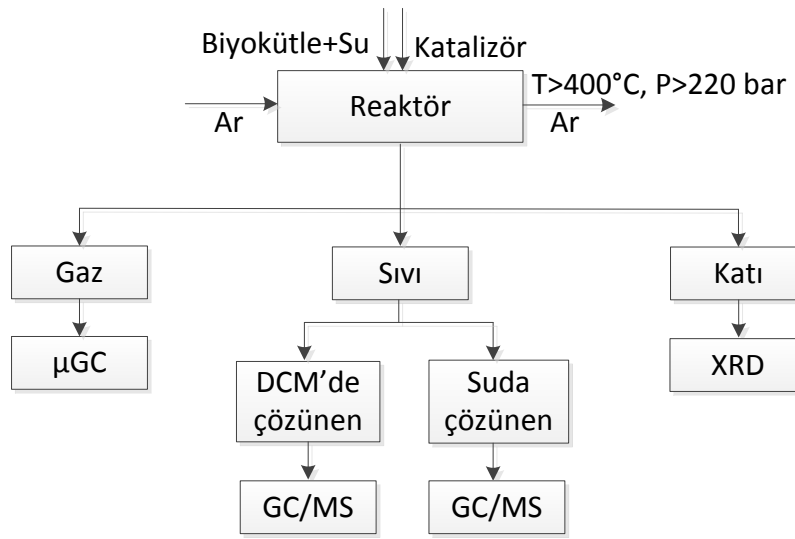
Şekil 5.2. Reaktörün ısınması sırasında sıcaklık ve basıncın artış süresi

Reaktörün 600°C ve 250 bar'a ulaşması için geçen süre yaklaşık 130 dakikadır (Şekil 5.2).

Reaksiyon sonucunda gaz ürün toplandıktan sonra reaktörün içindeki katı dikolorometan (DCM) ile alınıp filtre edilmiş ve 12 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Gaz sıvı ayırıcıdan alınan ve hatlarda kalan sıvı ürün DCM'de ve suda çözünen sıvı ürün olarak ayrılmıştır. DCM'li fazın içerdiği çözücü, 40°C'de vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılıp kalan ürün DCM'de çözünen sıvı ürün olarak belirlenmiştir.

Suda çözünen bileşenlerin miktarını belirleyebilmek için sulu fazdan bir miktar alınıp kroze konulmuş ve kroze etüvde 105°C’de bir saat boyunca bekletilmiştir. Buharlaştırmadan krozede kalan madde, suda çözünen madde miktarı olarak belirlenmiştir (Williams ve Onwudili 2005). Sulu fazın içerisinde çözülmüş K, Ca gibi katyonların giderilmesi için bir miktar sulu faz alınıp pH’ı 7,0 oluncaya kadar 2,0 M HCl çözeltisi ilave edilmiştir. Karışımın içerisinde çöken katı maddeler süzölmüş ve sıvı faz analiz için hazır hale getirilmiştir.

Biyokütlenin gazlaştırılması işlem basamakları Şekil 5.3’de verilmektedir.



Şekil 5.3. Deneysel çalışma akış şeması

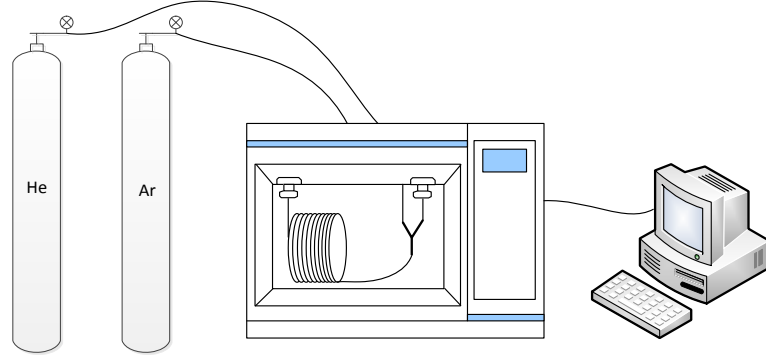
Deneysel çalışma koşulları Çizelge 5.3’de verilmektedir.

Çizelge 5.3. Deneysel çalışma koşulları

Katalizör	Katalizör oranı (%, a/a)	Biyokütle:su oranı (%, a/a)	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)
KOH	30	5,0	60	400
			120	
			180	
			60	450
			120	
			60	500
		120		
		60	550	
		120		
		30	600	
		60		
		120		
	0	2,5	30	600
			60	
10,0				
5	2,5	60	600	
10				
20				
20				
K ₂ CO ₃	60	2,5	60	400
				450
				500
				550
				600
	0	2,5	60	30
				120
				180
				60
	10	2,5	60	600
				600
20	2,5	60	600	
			600	
Ru/C	40	2,5	30	400
				500
				600
	0	2,5	60	0
				15
				60
	20	2,5	30	600
600				
30	2,5	30	600	
			600	
30	2,5	30	600	
			600	

5.2.3. Gaz Ürün Analizi

Reaksiyon sonucunda elde edilen gaz ürünün analizi on-line olarak μ GC ile belirlenmiştir. Sistemin şematik olarak gösterimi Şekil 5.4’de, μ GC analiz koşulları ise Çizelge 5.4’de verilmektedir.



Şekil 5.4. μ GC’nin şematik gösterimi

Sistemde A ve B kolonlarından oluşan iki farklı modül bulunmaktadır. A kolonunda taşıyıcı gaz olarak Ar, B kolonunda ise He kullanılmaktadır. Gaz karışımı sisteme elle tatbik edilebildiği gibi online olarak da verilebilmektedir. Numunenin fazlası vent vanasından dışarı atılır. Kolondan geçen gaz karışımı 180 s’de bileşenlerine ayrılarak taşıyıcı gaz ile birlikte ısı iletkenlik detektörüne (TCD) gider. Taşıyıcı gazın girdiği elektrik telindeki (filaman) güç sabit kalırken, çoklu atomdan oluşan numunenin girdiği filamanda güç değişimi oluşur. Detektör, sabit numune flaman sıcaklığını sağlamak için gerekli güç ile sabit taşıyıcı gaz flaman sıcaklığını sağlamak için gerekli gücü kıyaslayarak bir sinyal oluşturur ve bu sinyaller de ekranda piklere dönüşür. Reaksiyondan çıkan gaz karışımında oluşması planlanan geliş zamanlarını ve miktarlarını belirleyebilmek amacıyla kalibrasyon gazı karışımı sisteme enjekte edilmiş olup her bir bileşen için kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrileri, her bileşenin gaz karışımındaki bilinen miktarına karşı alan değerleriyle çizilmekte olup analiz sonucunda alanı belirlenen bileşenin miktarı belirlenmektedir. A kolonunda H_2 , CH_4 , CO , O_2 ve N_2 gazları, B kolonunda ise CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , hava

ve nem analizi yapılabilir. Ayrıca sistemde ön kolon bulunmaktadır ve bu kolon sayesinde analitik kolon olası ağır bileşiklere karşı korunmaktadır.

Ayrıca sistemde ön kolon olarak adlandırılan ve analitik kolonu olası ağır bileşiklere karşı koruyan bir kolon bulunmaktadır. Ön kolona gelen karışımın bir kısmı atılarak analitik kolona girmesi engellenmektedir.

Çizelge 5.4. µGC analiz koşulları

Kolon	MS5A (A)	PPQ (B)
Taşıyıcı gaz	Ar	He
Kolon sıcaklığı (°C)	90	70
Enjeksiyon sıcaklığı (°C)	90	90
Enjeksiyon süresi (s)	20	20
Analiz süresi (s)	180	180
Basınç (psi)	28	30
Dedektör	TCD	TCD

Gaz ürün verimi, karbon gazlaştırma etkinliği (CGE) ve hidrojen gazlaştırma etkinliği (HGE) susuz ve külsüz biyokütle bazında hesaplanmıştır.

$$\text{Gaz ürün (\%, a/a)} = \frac{m_{\text{gaz ürün}}}{m_{\text{biyokütle}}} * 100 \quad (5.9)$$

$$\text{CGE (\%, \frac{mol}{mol})} = \frac{\text{Gaz fazında bulunan karbonun mol sayısı}}{\text{Biyokütleden gelen karbonun mol sayısı}} * 100 \quad (5.10)$$

$$\text{HGE (\%, \frac{mol}{mol})} = \frac{\text{Gaz fazında bulunan hidrojenin mol sayısı}}{\text{Biyokütleden gelen hidrojenin mol sayısı}} * 100 \quad (5.11)$$

5.2.4. Sıvı Ürün Analizi

Reaksiyon sonucunda elde edilen sıvı ürün DCM’de çözünen ve suda çözünen olmak üzere iki faza ayrıldıktan sonra her bir fazın kompozisyonu GC/MS ile belirlenmiştir. GC/MS analiz koşulları Çizelge 5.5’de verilmektedir.

Çizelge 5.5. GC/MS analiz koşulları

Sistem	HP6890 Gaz Kromatografisi/HP5973 Kütle Spektrometresi	
Sıvı ürün	DCM’de çözünen sıvı ürün	Suda çözünen sıvı ürün
Kolon	HP-5ms 30 m x 0,32 mm ID x 0,25 mm film kalınlığı	HP-FFAP 30 m x 0,25 mm ID x 0,25 mm film kalınlığı
Dedektör	HP 5973 Kütle dedektörü	HP 5973 Kütle dedektörü
Taşıyıcı gaz	Helyum	Helyum
Taşıyıcı gaz akış hızı	1,0 mL/dak.	1,0 mL/dak.
Enjeksiyon sıcaklığı	280°C	280°C
Dedektör sıcaklığı	280°C	280°C
Kolon sıcaklık programı	40°C-3 dak//5°C/dak. //300°C-8 dak	60°C-2 dak//10°C/dak. //220°C-10 dak
Split oranı	Splitless	Split 45:1
Enjeksiyon miktarı	1 µL	1 µL
Elektron enerjisi	70 eV	70 eV
Mass kütle aralığı	35-450 m/z	35-450 m/z

Sıvı ürün verimi aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\text{DCM'de çözünen sıvı ürün (\%, a/a)} = \frac{m_{\text{DCM'de çözünen sıvı ürün}}}{m_{\text{biyokütle}}} * 100 \quad (5.12)$$

$$\text{Suda çözünen sıvı ürün (\%, a/a)} = \frac{m_{\text{suda çözünen sıvı ürün}}}{m_{\text{biyokütle}}} * 100 \quad (5.13)$$

5.2.5. Katı Ürünün Karakterizasyonu

DCM'de çözünmeyen katı ürün vakum altında filtrasyon işlemine tabi tutulduktan sonra 105°C'de kurutulmuş ve katı ürün miktarı belirlenmiştir.

$$\text{Katı ürün (\%, a/a)} = \frac{m_{\text{katı ürün}}}{m_{\text{biyokütle}}} * 100 \quad (5.14)$$

Katı ürünün kristal yapısı X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD) ile belirlenmiştir. XRD'de X ışını kaynağı olarak Cu K (alfa) tüpü (1,5405 Å dalga boyunda) kullanılmış olup tarama, 1-4°/dk hızla, 2θ=5-95° aralığında gerçekleştirilmiştir.

Ru/C'un yüzey alanı, BET yöntemi ile belirlenmiştir. Örnek, ölçüm öncesi 150°C'de vakum altında 3,5 saat gaz uzaklaştırma işlemine tabi tutulmuştur.

Kullanılmamış Ru/C ve Ru/C varlığında gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen katı ürünün yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile 20 kV'da incelenmiştir.

5.3. Termodinamik Modelleme

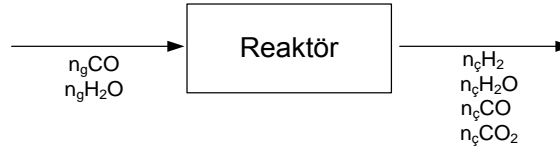
Bu bölümde, SKSG sürecinde denge durumunu temsil eden termodinamik model ile ilgili denklemler verilmektedir. Başlangıç olarak, SKSG sürecinde gerçekleşen önemli reaksiyonlardan biri olan su-gaz yer değiştirme reaksiyonu için hem stokiyometrik hem de stokiyometrik olmayan varsayımla sayısal modeller oluşturulmuş olup her iki model kullanılarak bileşenlerin denge kompozisyonları sıcaklık ve besleme oranına bağlı olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklık ve biyokütle oranları için elde edilen sayısal sonuçlar kullanılarak dengedeki hidrojen verimini sıcaklık ve biyokütle oranına bağlı olarak hesaplayabilen yeni bir eşitlik önerilmiştir.

Oluşturulan stokiyometrik olmayan termodinamik model, SKSG süreci için yazılmış olup bileşenlerin denge kompozisyonlarının reaksiyon

parametrelerine (sıcaklık ve biyokütle oranı) bağlı olarak değişimleri belirlenmiştir.

5.3.1. Stokiyometrik Yaklaşımla Termodinamik Modelleme

SKSG sırasında gerçekleşen SGYD reaksiyonu için stokiyometrik yaklaşımla oluşturulan termodinamik model Gibbs Serbest Enerjisinin minimum olması prensibine dayanmaktadır. Reaksiyon ortamındaki bileşenlerin mol sayılarının belirlenmesinde Peng-Robinson Hal Denklemi (PR-EoS) kullanılmıştır. Modelin sayısal çözümü sonucunda reaksiyonun Gibbs Serbest Enerjisi ve denge sabitinin sıcaklıkla değişimi belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar literatürdekilerle karşılaştırılmıştır. Ayrıca reaksiyonun denge kompozisyonları, sıcaklık ve CO:H₂O oranına bağlı olarak belirlenmiştir. Sistem şematik olarak Şekil 5.5’de verilmektedir.



Şekil 5.5. Sistemin şematik olarak gösterimi

Reaksiyon ortamındaki her bir bileşenin denge mol kesirleri (y_i) reaksiyon derecesine (ζ) bağlı olarak yazılır.

$$y_{CO} = \frac{n_{g,CO} - \zeta}{n_{g,CO} + n_{g,H_2O}} \quad (5.15)$$

$$y_{CO_2} = \frac{\zeta}{n_{g,CO} + n_{g,H_2O}} \quad (5.16)$$

$$y_{H_2O} = \frac{n_{g,H_2O} - \zeta}{n_{g,CO} + n_{g,H_2O}} \quad (5.17)$$

$$y_{H_2} = \frac{\zeta}{n_{g,CO} + n_{g,H_2O}} \quad (5.18)$$

Gibbs Serbest Enerjisinin minimum olması prensibiyle sistemin termodinamik denge durumunu ifade eden denklem aşağıdaki gibi yazılır.

$$\Delta G^{\circ}(T) + R * T \ln(K) = 0 \quad (5.19)$$

ΔG° değeri, reaksiyon sıcaklığı (T) ve atmosfer basıncındaki (P^0) değer olup reaksiyon sıcaklığındaki entalpi ve entropiye bağlı olarak hesaplanır.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (5.20)$$

Reaksiyonun T sıcaklığındaki molar entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değişim değerleri sırasıyla, referans sıcaklıktaki standart molar entalpi (ΔH_0°), molar entropi (ΔS_0°) ve sıcaklığa bağlı özgül ısı kapasitelerinden ($\frac{\Delta C_p^{\circ}}{R}$) hesaplanmaktadır.

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_0^{\circ} + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{R} dT \quad (5.21)$$

$$\Delta S^{\circ} = \Delta S_0^{\circ} + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{R} \frac{dT}{T} \quad (5.22)$$

Reaksiyonun denge sabiti aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir.

$$K \left[\frac{P}{P^0} \right]^{-\nu} = \prod_{i=1}^{BS} (y_i \Phi_i)^{\nu_i} \quad (5.23)$$

Denklemdaki Φ_i ve ν_i , değerleri sırasıyla i bileşenin reaksiyon karışımındaki kısmi fugasite katsayısı ve stokiyometrik katsayısı; ν and P^0 ise sırasıyla reaksiyonun toplam stokiyometrik katsayısı ve atmosfer basıncıdır.

i bileşenin kısmi fugasite katsayısı Denklem (5.24) kullanılarak hesaplanır.

$$\Phi_i = \exp\left(\frac{B_i}{B_m}(Z-1) - \ln(Z-B) \ln\left[\frac{Z+(1+\sqrt{2})B}{Z+(1-\sqrt{2})B}\right] - \frac{A}{2B\sqrt{2}}\left[\frac{2\sum_{i=1}^{BS} y_i A_{ij}}{A_m} - \frac{B_i}{B_m}\right]\right) \quad (5.24)$$

Sıkıştırılabilirlik faktörünün (Z) belirlenmesi amacıyla PR-EoS üçüncü dereceden bir polinom şeklinde ifade edilir.

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (5.25)$$

Denklemdaki A ve B karışımı karakterize eden parametreler olup her bir maddenin kritik değerlerinden (T_k , P_k , V_k ve ω) hesaplanmıştır.

$$A = \frac{A_m(T)P}{R^2 T^2} \quad (5.26)$$

$$A_m(T) = \sum_i \sum_l y_i y_l A_{il}(T) \quad (5.27)$$

$$A_{il}(T) = (1 - k_{il})\sqrt{A_i(T)A_l(T)} \quad (5.28)$$

$$k_{il} = 1 - 8 \frac{\sqrt{V_{k,i}V_{k,l}}}{(V_{k,i}^{1/3} + V_{k,l}^{1/3})^3} \quad (5.29)$$

$$A_i(T) = \frac{0,45726R^2 T_{k,i}^2}{P_{k,i}} \alpha_i(T) \quad (5.30)$$

$$B = \frac{B_m(T)P}{RT} \quad (5.31)$$

$$B_m = \sum_i y_i B_i \quad (5.32)$$

$$B_i = \frac{0,0778RT_{k,i}}{P_{k,i}} \quad (5.33)$$

$$\alpha_i(T) = \left[1 + (0,37464 + 1,5422\omega_i - 0,26992\omega_i^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{k,i}}}\right)\right]^2 \quad (5.34)$$

Denklem (5.19) çözümünü yapılması gereken lineer olmayan en son denklemdir. Denklem (5.15-18)'deki ζ değeri Matlab yazılımı ile belirlenmiştir. Programda, *fzero* alt programı kullanılarak tek bir değişken ζ 'un değeri sürekli bir fonksiyon olan Denklem (5.19) kullanılarak belirlenmiştir. ζ belirlendikten sonra her bir bileşenin mol kesirleri hesaplanmıştır.

5.3.2. Stokiyometrik Olmayan Yaklaşımla Termodinamik Modelleme

Bu bölümde, stokiyometrik olmayan yaklaşımla termodinamik model oluşturularak model hem SGYD reaksiyonu hem de SKSG sürecine uygulanmıştır.

Bu yöntemle, herhangi bir reaksiyon eşitliği belirlenmeksizin belirli reaksiyon koşullarındaki bileşenlerin denge kompozisyonu, sistemin toplam Gibbs serbest enerjisini minimum veya değişimini sıfır yapan yani termodinamik denge koşulunda belirlenir. Kısıtlama kriteri olarak sistem etrafında atom dengesi kurulmuştur. Gaz ve sıvı ürünlerin analizine bağlı olarak H₂, CO₂, CO, CH₄, H₂O, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, O₂, N₂, NO, N₂O, NO₂, NH₃, SO₂, H₂S, C₆H₆, C₆H₆O, CH₃COOH ve katı karbon modele dahil edilmiştir.

Gazlaştırma reaktörüne C, H ve O içeren biyokütle beslenmekte ve süperkritik ortamda su ile gerçekleşen reaksiyon sonucunda yukarıda belirtilen bileşenler oluşmaktadır. Hesaplamalar külsüz bazda yapıldığından reaksiyon ortamındaki inorganik maddeler dikkate alınmamıştır.

Sistemin Gibbs serbest enerjisi, her bir bileşenin kimyasal potansiyeli ile mol sayısının çarpımının toplamları ile aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$G = \sum_{i=1}^{BS} n_i \mu_i \quad (5.35)$$

Burada n_i ve μ_i terimleri sırasıyla i bileşeninin mol sayısı ve reaksiyon koşullarındaki kimyasal potansiyelini ifade etmektedir.

Reaksiyon ortamında bulunan gaz fazındaki bileşenlerin kimyasal potansiyeli basınç ve sıcaklığın fonksiyonu olup aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$\mu_i(T, P) = \mu_{0,i}(T) + RT \ln \frac{f_i}{f_{0,i}} \quad (5.36)$$

f_i , i bileşenin karışım içerisindeki kısmi fugasitesi, $f_{0,i}$ ise saf i bileşenin fugasitesi olup atmosfer basıncına eşittir.

Reaksiyon sonucunda oluşan karbonun kimyasal potansiyeli aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır. Katı ürün için molar hacim sabit olduğundan molar hacim yerine kritik hacim kullanılmıştır (Castello ve Fiori 2011).

$$\mu(T, P) = \mu_0(T) + V_k (P - P^0) \quad (5.37)$$

$\mu_{0,i}$ terimi, i bileşenin atmosferik basınçtaki kimyasal potansiyeli olup her bir bileşenin standart koşullardaki oluşum entalpi ve entropilerine bağlı olarak hesaplanır.

$$\mu_{0,i}(T) = \Delta H_{f,i}^0 + \int_{T_{ref}}^T C_{p,i}(T) dT - T \Delta S_{f,i}^0 - T \int_{T_{ref}}^T \frac{C_{p,i}(T)}{T} dT \quad (5.38)$$

$\Delta H_{f,i}^0$ ve $\Delta S_{f,i}^0$ sırasıyla, her bir bileşenin referans sıcaklık ve atmosferik basıncındaki molar oluşum entalpi ve entropi değerleridir. $C_{p,i}(T)$ ise i bileşenin ısı kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak değeridir. Bu değerler modelde kullanılan her bir bileşen için Çizelge 5.6'da verilmektedir (Tang ve Kitagawa 2005, Smith 2001).

Çizelge 5.6. Modelde kullanılan bileşenlerin 25°C ve 1 atm'deki molar entalpi, entropi değerleri ve sıcaklığa bağlı özgül ısı kapasiteleri (Tang ve Kitagawa 2005, Smith 2001)

Bileşen	$\Delta H_{f,i}^0$ (J/mol)	$\Delta S_{f,i}^0$ (J/mol K)	$C_{p,i}(T)$ (J/mol K)
H ₂	0	130,7	$27,01+3,508 \times 10^{-3}T+0,69 \times 10^5 T^{-2}$
CH ₄	-74863	186,2	$14,15+75,499 \times 10^{-3}T-17,99 \times 10^{-6}T^2$
CO ₂	-393505	213,8	$45,369+8,688 \times 10^{-3}T-9,619 \times 10^5 T^{-2}$
CO	-110541	197,7	$28,068+4,631 \times 10^{-3}T-0,258 \times 10^5 T^{-2}$
H ₂ O	-241826	188,8	$28,849+12,055 \times 10^{-3}T+1,006 \times 10^5 T^{-2}$
C ₂ H ₄	52467	219,3	$11,839+119,672 \times 10^{-3}T-36,515 \times 10^{-6}T^2$
C ₂ H ₆	-84684	229,6	$9,403+159,84 \times 10^{-3}T-46,234 \times 10^{-6}T^2$
C ₃ H ₆	53220	238,0	$13,61+188,778 \times 10^{-3}T-57,491 \times 10^{-6}T^2$
C ₃ H ₈	-103926	269,7	$10,085+239,3185 \times 10^{-3}T-73,363 \times 10^{-6}T^2$
O ₂	0	205,0	$30,255+4,2068 \times 10^{-3}T-1,887 \times 10^5 T^{-2}$
N ₂	0	191,5	$27,27+4,93 \times 10^{-3}T+0,3325 \times 10^5 T^{-2}$
NO	90200	210,7	$28,16+5,229 \times 10^{-3}T+0,1164 \times 10^5 T^{-2}$
N ₂ O	82050	219,9	$44,297+10,093 \times 10^{-3}T-7,715 \times 10^5 T^{-2}$
NO ₂	33180	240,0	$41,42+9,935 \times 10^{-3}T-6,585 \times 10^5 T^{-2}$
NH ₃	-46110	192,3	$29,747+25,108 \times 10^{-3}T-1,546 \times 10^5 T^{-2}$
SO ₂	-296830	248,1	$47,38+6,659 \times 10^{-3}T-8,4387 \times 10^5 T^{-2}$
H ₂ S	-20630	205,7	$32,68+12,388 \times 10^{-3}T-1,9288 \times 10^5 T^{-2}$
C ₆ H ₆	82930	269,0	$-1,7127+324,778 \times 10^{-3}T-110,584 \times 10^{-6}T^2$
C ₆ H ₆ O	-96360	314,8	$24,335+10^6 \times 10^{-3}T+9 \times 10^{-4}T^2-2 \times 10^{-6}T^3+10^9 T^4-3 \times 10^{-13}T^5$
CH ₃ COOH	-438141	238,4	$40,297-641 \times 10^{-4}T+7 \times 10^{-4}T^2-10^{-6}T^3+7 \times 10^{-10}T^4-2 \times 10^{-13}T^5$
Katı C (grafit)	0	5,6	$14,724+6,41 \times 10^{-3}T-7,208 \times 10^5 T^{-2}$

Denklem (5.36)'daki f_i terimi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$f_i = P\Phi_i y_i \quad (5.39)$$

Φ_i terimi boyutsuz fugasite katsayısı olup Denklem (5.24)'den hesaplanmıştır. Her bir bileşenin termodinamik davranışının model içerisine ilave edilebilmesi için süperkritik akışkan uygulamalarında sıkça kullanılan Peng Robinon Hal Denklemi (PR-EoS) kullanılarak sıkıştırılabilirlik faktörü (Z) üçüncü dereceden bir polinom şeklinde yazılmıştır (Denklem 5.25). Polinomun üç kökü olup en küçük kök sıvı faza, en büyük kök gaz faza aittir, ortadaki kökün herhangi bir fiziksel anlamı yoktur. Hesaplamalarda gaz fazı temsil eden en büyük kök kullanılmıştır. Karışımı karakterize eden A ve B etkileşim katsayıları Denklem (5.26-5.34) kullanılarak hesaplanmıştır.

T_k , P_k , V_k ve ω sırasıyla, kritik sıcaklık, kritik basınç, kritik hacim değerleri ve asentrik faktörü olup bu değerler bileşence Çizelge 5.7'de verilmektedir.

Çizelge 5.7. Modelde kullanılan bileşenlerin kritik özellikleri

Bileşen	T_k (K)	P_k (MPa)	V_k ($\times 10^5$ m ³ /mol)	ω
H ₂	33,2	1,31	6,42	-0,2320
CH ₄	191,1	4,58	9,90	0,0130
H ₂ O	647,1	22,06	5,60	0,3449
CO	132,9	3,50	9,44	0,0482
CO ₂	304,2	7,38	9,40	0,4200
C ₂ H ₄	283,1	5,05	12,40	0,0730
C ₂ H ₆	305,4	4,82	14,80	0,1050
C ₃ H ₆	225,5	4,54	18,10	0,1430
C ₃ H ₈	369,9	4,20	20,00	0,1520
O ₂	154,6	5,04	7,35	0,0213
N ₂	128,5	3,09	8,61	0,0400
NO	180,0	6,48	5,77	0,6070
N ₂ O	309,6	7,24	9,77	0,1611
NO ₂	431,4	10,13	16,99	0,8600

Çizelge 5.7. (Devam) Modelde kullanılan bileşenlerin kritik özellikleri

Bileşen	T _k (K)	P _k (MPa)	V _k (x10 ⁵ m ³ /mol)	ω
NH ₃	405,6	11,28	7,23	0,2500
SO ₂	430,6	7,88	12,20	0,2640
H ₂ S	373,5	8,96	9,85	0,0940
C ₆ H ₆	561,9	4,89	25,66	0,2105
C ₆ H ₆ O	694,3	6,13	22,90	0,4440
CH ₃ COOH	592,0	5,79	17,97	0,4670
Katı C	6810,0	223,00	1,88	0,3268

CH_{1,51}O_{0,70}N_{0,00835}S_{0,000988} formülüne sahip olan biyokütle için reaktör etrafında C, H, O, N ve S atomları cinsinden denklilikler yazılmış olup program sonuçları bu denklilikler ile sınırlandırılarak kütle denkliliği korunmuştur. Aşağıda %5 biyokütle oranına sahip besleme (5 g külsüz ve susuz bazda biyokütle ve 100 g su) için bir örnek hesaplama verilmiştir:

C denkliliği:

$$[n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{CH}_4} + 2n_{\text{C}_2\text{H}_4} + 2n_{\text{C}_2\text{H}_6} + 3n_{\text{C}_3\text{H}_6} + 3n_{\text{C}_3\text{H}_8} + 6n_{\text{C}_6\text{H}_6} + 6n_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}} + 2n_{\text{CH}_3\text{COOH}} + n_{\text{C}}]_{\text{mol ürünler}} = [0,201]_{\text{mol reaktantlar}} \quad (5.40)$$

H denkliliği:

$$[2n_{\text{H}_2} + 4n_{\text{CH}_4} + 2n_{\text{H}_2\text{O}} + 4n_{\text{C}_2\text{H}_4} + 6n_{\text{C}_2\text{H}_6} + 6n_{\text{C}_3\text{H}_6} + 8n_{\text{C}_3\text{H}_8} + 3n_{\text{NH}_3} + 2n_{\text{H}_2\text{S}} + 6n_{\text{C}_6\text{H}_6} + 6n_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}} + 4n_{\text{CH}_3\text{COOH}}]_{\text{mol ürünler}} = [11,41]_{\text{mol reaktantlar}} \quad (5.41)$$

O denkliliği:

$$[n_{\text{CO}} + 2n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} + 2n_{\text{O}_2} + n_{\text{NO}} + n_{\text{N}_2\text{O}} + 2n_{\text{NO}_2} + 2n_{\text{SO}_2} + n_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}} + 2n_{\text{CH}_3\text{COOH}}]_{\text{mol ürünler}} = [5,697]_{\text{mol reaktantlar}} \quad (5.42)$$

N denkliliği:

$$[2n_{\text{N}_2} + n_{\text{NO}} + 2n_{\text{N}_2\text{O}} + n_{\text{NO}_2} + n_{\text{NH}_3}]_{\text{mol ürünler}} = [0,00168]_{\text{mol reaktantlar}} \quad (5.43)$$

S denklığı:

$$[n_{\text{SO}_2} + n_{\text{H}_2\text{S}}]_{\text{mol ürünler}} = [0,000198]_{\text{mol reaktantlar}} \quad (5.44)$$

Modelde, Denklem (5.35) ile verilen Gibbs serbest enerjisini Denklem (5.40-5.44)'deki koşullar altında minimum yapan her bir bileşenin mol sayısının belirlenmesi amaçlanmaktadır. y_i mol kesirleri, mol sayıları cinsinden ifade edilmiş olup sonuçlar bileşenlerin mol kesrine bağlı olarak verilmiştir.

Yukarıda verilen matematik modelin sayısal çözümü için Matlab kullanılarak bir program yazılmıştır. Programda, FMINCON alt programı kullanılmış olup FMINCON, belirli koşullar altında bir eşitliğin değerini minimum yapan çözümleri farklı algoritmalar kullanarak araştırmaktadır. Matlab programında kullanıcıların optimizasyon yapabilecekleri görsel ara birime sahip Optimization Toolbox mevcuttur. FMINCON kullanılarak yapılan sayısal hesaplamalarda minimizasyon algoritması olarak 'sqp' (Sequential Quadratic Programming) algoritması seçilmiştir (Nocedal 2006). FMINCON'un mol değerlerini araştırmaya başlayacağı başlangıç tahmini mol değerlerinin seçimi, doğru ve hızlı çözüm elde edilebilmesi için çok önemlidir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN BULGULAR

Bu bölümde meyve posası kullanılarak yapılan deneysel çalışmaların sonuçları verilmektedir.

6.1. Biyokütlenin Özellikleri

Çizelge 6.1’de meyve posasının fiziksel özellikleri verilmektedir.

Çizelge 6.1. Meyve posasının fiziksel özellikleri

Özellikler	Değer
Nem (% , a/a)	78,00
Kül (% , a/a)	2,45
Protein (% ,a/a)	2,94
Yağ (% , a/a)	1,06
Isıl Değer (J/g)	33994

Yüksek nem içeriğine (%78,00) sahip olan meyve posası SKSG reaksiyonları için uygun bir hammaddedir.

6.1.1. Elementel Analiz

Meyve posasının içermiş olduğu elementlerin (C, H, N, S ve O) elementel analiz cihazı ile belirlenen kütlece oranı Çizelge 6.2’de verilmektedir.

Çizelge 6.2. Meyve posasının elementel analiz sonucu

Element	C	H	O	N	S
% (a/a)	48,200	6,050	45,150	0,470	0,127

Elementel analiz sonuçlarına bağlı olarak meyve posasının kapalı formülü $CH_{1,51}O_{0,70}N_{0,00835}S_{0,000988}$ olarak belirlenmiştir.

6.1.2. Lignin, Selüloz ve Hemiselüloz Miktar Tayini

Meyve posasının içermiş olduğu lignin, selüloz, hemiselüloz ve ekstraktiflerin miktarı Çizelge 6.3’de verilmektedir.

Çizelge 6.3. Meyve posasının kimyasal bileşimi

Bileşen	Lignin	Selüloz	Hemiselüloz	Ekstaktifler
% (a/a)	16,7	31,4	36,9	12,5

6.1.3. Ağır Metal İçeriği

Meyve posasının ağır metal içeriği Çizelge 6.4’de verilmektedir.

Çizelge 6.4. Meyve posasının ağır metal içeriği

Ağır metal	Miktar (mg/kg)	Ağır metal	Miktar (mg/kg)
K	9068	Fe	31
Ca	1328	Al	11
P	1335	Cu	8
S	815	Zn	5
Mg	640	Mn	4
Na	293	Ni	0,7
Si	35	Cr	0,4

6.2. Meyve Posasının Süperkritik Su ile Gazlaştırılması

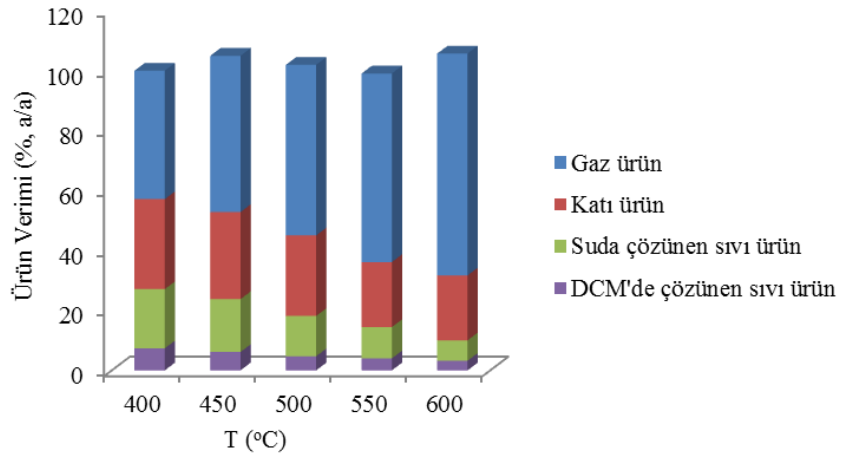
Bu bölümde, meyve posasının süperkritik su ortamında sabit basınçta (25 ve 27 MPa) farklı katalizörlerin (KOH, K_2CO_3 ve Ru/C) kullanılması ile gazlaştırılmasında; sıcaklık (400-600°C), süre (0-180 dk), biyokütle oranı (%2,5-10 (a/a)) ve katalizör oranının (%0-70 (a/a)) gaz, sıvı ve katı ürünlerin miktar ve bileşimlerine etkileri verilmektedir.

6.2.1. KOH Katalizörü Varlığında Gazlaştırma Sonuçları

Meyve posasının KOH katalizörü varlığında gazlaştırılması sırasında sabit basınçta (27 MPa) sıcaklık (400-600°C), reaksiyon süresi (30-180 dk), biyokütle oranı (%2,5-10) ve katalizör oranının (%0-70) gaz, sıvı ve katı ürünlerin miktar ve gaz ürünün bileşimine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak sıvı ve katı ürünün bileşimi belirlenmiştir.

6.2.1.1 KOH varlığında sıcaklığın etkisi

KOH varlığında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda sıcaklığın etkisi 60 dk ve 120 dk olmak üzere iki farklı reaksiyon süresinde belirlenmiştir. 60 dk sabit reaksiyon süresinde sıcaklığın ürün verimine etkisi Şekil 6.1'de verilmektedir.



Şekil 6.1. 60 dk, %5 biyokütle oranı ve %5 KOH oranında sıcaklığın ürün verimine etkisi

400°C’de %42,9 olan gaz ürün veriminin sıcaklıkla arttığı ve 600°C’de maksimum (%74,0) değerine ulaştığı görülmektedir. Katı ürün, DCM’de çözünen ve suda çözünen sıvı ürünlerin 400°C’de verimleri sırasıyla, %30,0; %7,4 ve %19,8 iken; 600°C’deki değerleri ise sırasıyla, %21,7; %3,2 ve %6,8’dir. Reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak suda çözünen madde miktarlarının azalmasıyla gaz ürün miktarı artmıştır. Çünkü reaksiyon izyoluna göre sulu fazdaki bileşikler süperkritik ortamda gaz ürüne dönüşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda serbest radikal reaksiyonlarının oluşmasına bağlı olarak gaz ürün verimi artarak katran oluşumu azalmıştır (Lu ve ark. 2006).

Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak elde edilen gaz ürünün bileşimi ve toplam gaz verimi Çizelge 6.5’de verilmektedir.

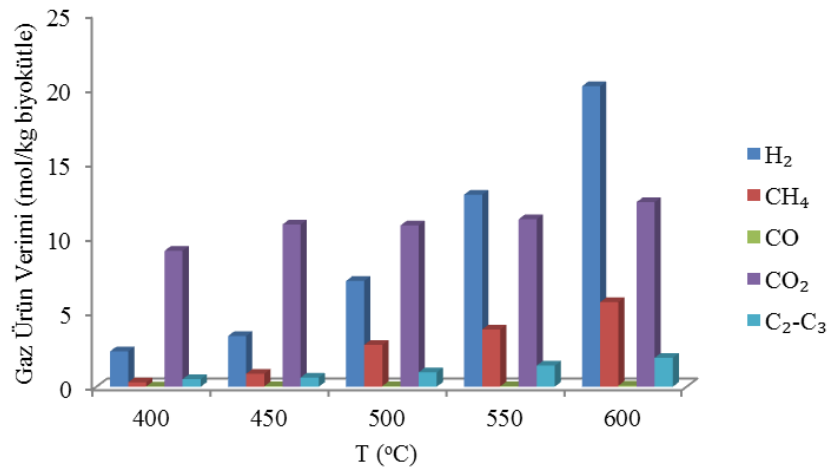
Çizelge 6.5. 60 dk, %5 biyokütle oranı ve %5 KOH oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık (°C)	Bağıl oran (molce %)								Toplam gaz verimi (%)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	
400	19,26	2,39	0,17	74,01	0,53	2,29	0,57	0,78	42,86
450	21,55	5,53	0,19	68,80	0,46	2,30	0,52	0,65	52,15
500	32,63	12,90	0,22	49,78	0,42	2,90	0,43	0,72	56,91
550	43,80	13,08	0,12	38,18	0,34	3,30	0,40	0,78	62,95
600	50,10	14,10	0,19	30,77	0,22	3,90	0,22	0,50	74,02

Çizelge 6.5’de görüldüğü gibi, gaz karışımı içerisindeki H₂ ve CH₄ miktarı artmakta, CO₂ miktarı ise azalmaktadır. Düşük sıcaklıklarda (400°C) organik asitlerin dekarboksilasyon reaksiyonları diğer gaz oluşum reaksiyonlarına göre daha baskın olduğundan gaz karışımında oluşan temel bileşen CO₂’dir ancak, sıcaklık arttıkça süperkritik su güçlü bir oksitleyici durumuna geldiğinden serbest radikal reaksiyonları gerçekleşmekte ve CO₂’nin gaz karışımı içerisindeki oranı azalmaktadır. CO₂ miktarındaki azalış, sulu ortamda CO₂’nin çözünerek karbonat tuzları (MCO₃²⁻) ve/veya karbonik asitleri (H₂CO₃) oluşturmasından kaynaklanır (Yanık ve ark. 2008). CO miktarı ise molce %0,12-0,22 arasında değişmektedir.

H₂ ve CH₄ miktarının sıcaklıkla artışı serbest radikal reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır (Karayıldırım ve ark. 2008; Chakinala ve ark. 2010). Termodinamik açıdan, düşük sıcaklık ve yüksek basınçta biyokütlenin reforming reaksiyonu H₂ seçiciliğini düşürmektedir. Kritik sıcaklık yakınındaki su alkanların, özellikle CH₄'ün miktarının artmasında oldukça etkili bir ortamdır. Biyokütlenin süperkritik su ile gazlaştırılmasında oluşan CH₄ pirolitik ara reaksiyonlarla oluşmaz; yalnızca H₂ varlığında katalitik olarak C-O bağlarının parçalanmasıyla oluşur. Bundan dolayı, H₂, CO ve CO₂ dönüşümleri düşük olduğunda CH₄ verimi de düşüktür. Ancak, reaksiyon devam ettiğinde, bu gazların miktarı artarak metanasyon reaksiyonunun gerçekleşmesine katkı sağlamaktadır (Azadi ve ark. 2012).

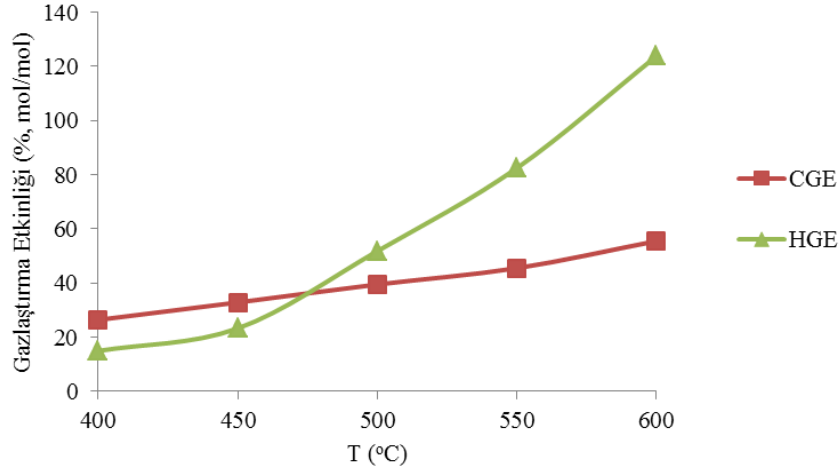
Çizelge 6.5'den elde edilen sonuçlara bağlı olarak gaz bileşen miktarlarının sıcaklıkla değişimi Şekil 6.2'de, gazlaştırma etkinliği ise Şekil 6.3'de verilmektedir.



Şekil 6.2. 60 dk, %5 biyokütle oranı ve %5 KOH oranında gaz bileşen miktarlarının sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.2'de görüldüğü gibi, sıcaklığın 400°C'den 600°C'ye artması H₂ verimini neredeyse 9 kat arttırmıştır. 400°C'de 2,4 mol/kg biyokütle iken, maksimum H₂ verimine 600°C'de ulaşılmıştır (20,2 mol H₂/kg biyokütle). CH₄ miktarı sıcaklıkla artmakta olup 400°C'de 0,3 mol/kg iken, 600°C'de 5,7 mol/kg biyokütle değerine yükselmiştir. Sıcaklık artışının hem H₂ hem de CH₄ miktarının artması için önemli bir parametre olduğu ancak bu etkinin H₂ için daha belirleyici

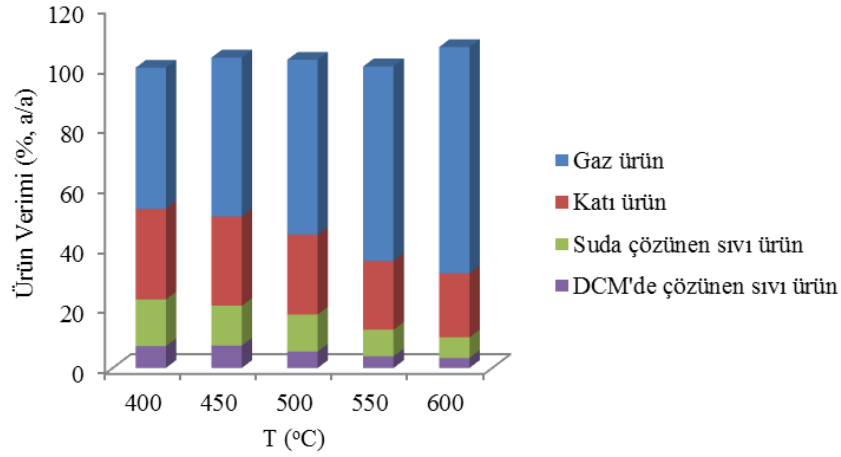
olduğu görülmektedir. Meyve posasının temel bileşenlerinden biri olan glikoz ile daha önceden yapılan çalışmada sıcaklığın 500°C'den 800°C'ye artışı ile H₂ miktarı 5,55 mol/kg glikoz değerinden 30,5 mol/kg glikoz değerine, CH₄ için ise 0 değerinden 4,16 mol/kg glikoz değerine artış göstermiştir (Kersten ve ark. 2006). H₂ ve CH₄'ün sıcaklıkla artış hızı bu çalışmayla elde edilen sonuca benzerdir.



Şekil 6.3. 60 dk, %5 biyokütle oranı ve %5 KOH oranında gazlaştırma etkinliğinin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi

Şekil 6.3'e göre, CGE ve HGE sıcaklıkla artmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla katı ürün miktarı dolayısıyla katıdaki C miktarı azaldığından, C'un büyük bir kısmı gaz ürün içerisinden çıkmakta ve C gazlaştırma etkinliği artmaktadır. Sıcaklığın artışıyla H₂ miktarının artması ve biyokütledeki hidrojen atomunun çoğunun H₂ gazına dönüşmesinden dolayı HGE de artmaktadır. 600°C'deki CGE ve HGE değerleri sırasıyla %55,6 ve %123,9 olarak belirlenmiştir. HGE'nin %100'ün üzerinde bir değere çıkması hidrojenin bir kısmının da sudan gelmesinden ve hesaplamalarda suyun miktarının kullanılmamasından kaynaklanmaktadır.

120 dk reaksiyon süresinde ürün verimlerinin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi Şekil 6.4'de, gaz bileşenlerin molar oranları ve toplam gaz verimi ise Çizelge 6.6'da verilmektedir.



Şekil 6.4. 120 dk, %5 biyokütle oranı ve %5 KOH oranında sıcaklığın ürün verimine etkisi

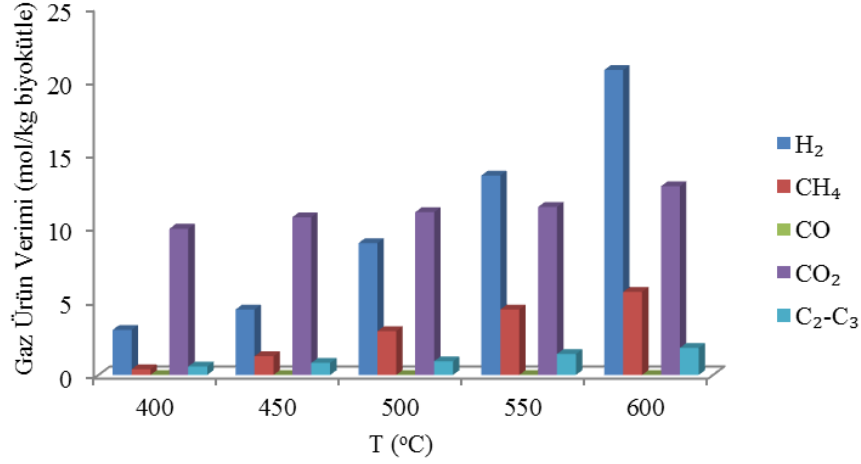
Şekil 6.4'de görüldüğü gibi, gaz ürünün miktarı sıcaklıkla artmakta; katı, suda çözünen ve DCM'de çözünen sıvı ürün verimleri azalmaktadır. Sıcaklığın 400°'den 600°C'ye artmasıyla gaz ürün verimi %46,9'dan %75,4'e artmış; katı ürün verimi %30,2'den %21,3'e azalmış; DCM'de çözünen sıvı ürün verimi %7,2'den %3,3'e, suda çözünen sıvı ürün verimi ise %15,6'dan %6,8'e azalmıştır. Suda çözünen bileşenlerin miktarının yüksek sıcaklıkta düşük olması gaz ürünlere dönüştüğünün bir göstergesidir. Yüksek sıcaklıklarda, oluşan asitlerin C-C bağları daha hızlı parçalanmakta böylece biyokütlenin gaz ürünlere dönüşüm hızı artmaktadır (Manzour 2012).

Çizelge 6.6. 120 dk, %5 biyokütle oranı ve %5 KOH oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık (°C)	Bağlı oran (molce %)								Toplam gaz verimi (%)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	
400	21,94	2,80	0,00	71,11	0,82	2,08	0,61	0,64	46,96
450	25,79	7,37	0,00	62,12	0,52	2,61	0,81	0,78	52,93
500	37,45	12,45	0,00	46,22	0,34	3,00	0,43	0,11	58,22
550	43,94	14,41	0,00	37,03	0,09	3,84	0,09	0,60	64,72
600	50,51	13,76	0,00	31,25	0,03	4,10	0,04	0,31	75,40

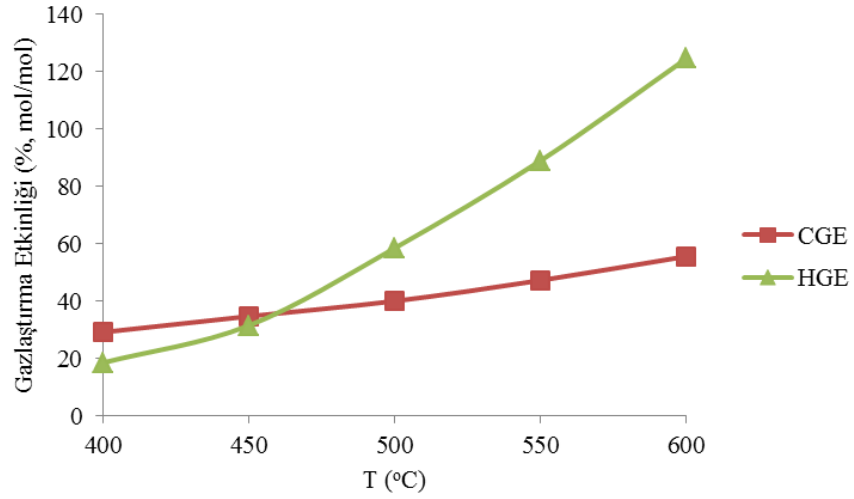
Çizelge 6.6'da görüldüğü gibi, sıcaklığın 550°C'den 600°C'ye artışıyla gaz karışımı içerisindeki CH₄ oranının azalmasına rağmen, toplam gaz miktarı arttığından elde edilen CH₄ miktarı artmaktadır.

Çizelge 6.6'dan elde edilen sonuçlara bağlı olarak gaz bileşen miktarlarının sıcaklıkla değişimi Şekil 6.5'de, gazlaştırma etkinliği ise Şekil 6.6'da verilmektedir.



Şekil 6.5. 120 dk, %5 biyokütle oranı ve %5 KOH oranında gaz bileşen miktarının sıcaklıkla değişimi

Gaz ürün içerisindeki H₂ miktarı sıcaklıkla artış göstermektedir. 600°C'deki H₂ miktarı 20,8 mol/kg biyokütle olarak belirlenmiştir. H₂'in sıcaklıkla artışı, endotermik bir reaksiyon olan buhar reforming reaksiyonunun ürünler yönüne kaymasından kaynaklanmaktadır. CO₂ miktarının sıcaklıkla artış hızı H₂'e kıyasla daha düşüktür (400°C'de 9,9 mol/kg biyokütle iken, 600°C'de 12,8 mol/kg biyokütle). Bunun nedeni, oluşan CO₂'in yüksek sıcaklıklarda KOH'in reaksiyon döngüsü sırasında oluşan KHCO₃ ile reaksiyona girip K₂CO₃'e dönüşme sürecinde harcanmasından kaynaklanmaktadır (Muangrat ve ark. 2010b). CH₄ miktarı sıcaklıkla artış göstermiş olup 600°C'deki değeri 5,7 mol/kg biyokütle'dir. CO'nin miktarı reaksiyon süresinin artış göstermesine bağlı olarak tüm sıcaklık değerlerinde sıfırdır.

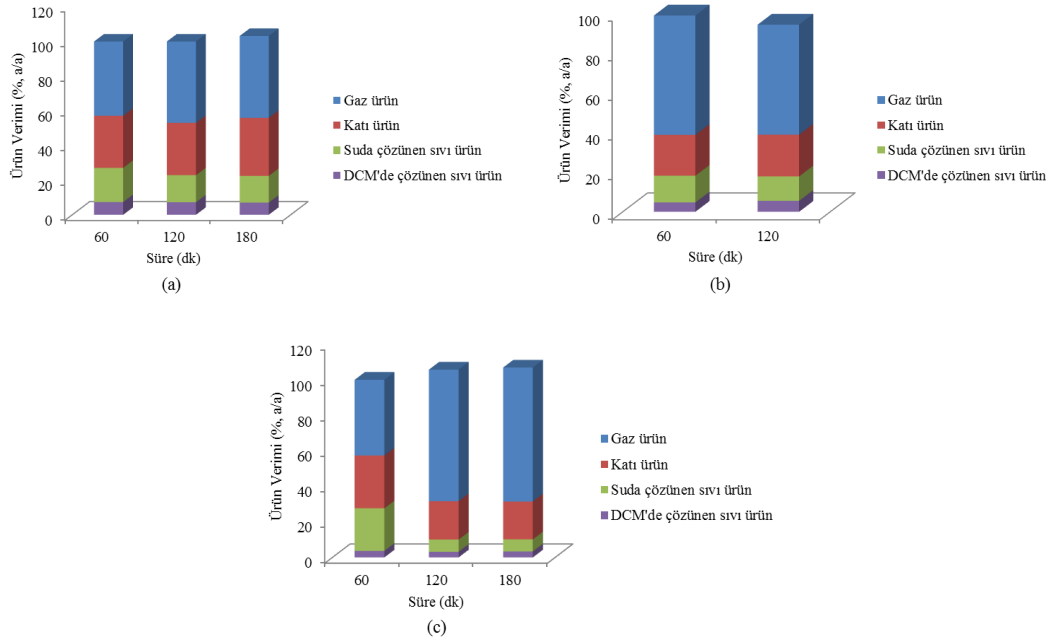


Şekil 6.6. 120 dk, %5 biyokütle oranı ve %5 KOH oranında gazlaştırma etkinliğinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.6'da görüldüğü gibi, CGE ve HGE sıcaklıkla artmakta olup 600°C'deki değerleri sırasıyla %55,6 ve %124,6 olarak belirlenmiştir. HGE'nin artış hızı CGE'ye göre daha yüksektir. HGE'nin %100'ün üzerinde bir değerde olması, süperkritik suyun yalnızca çözücü değil aynı zamanda bir hidrojen kaynağı olduğunu göstermektedir (Li ve ark. 2002).

6.2.1.2 KOH varlığında sürenin etkisi

Bu bölümde, meyve posasının süperkritik su ile gazlaştırılmasında farklı reaksiyon sıcaklıklarında (400, 500, 600°C) sistemin dengeye geldiği süreler belirlenmiştir. Sabit biyokütle (%5) ve katalizör oranlarında (%30), 400-600°C sıcaklıkları arasında süreye bağlı olarak belirlenen ürün verimleri Şekil 6.7'de, gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz verimi ise Çizelge 6.7-6.9'da verilmektedir.



Şekil 6.7. %5 biyokütle oranı ve %30 KOH oranında ürün verimlerinin reaksiyon süresi ile değişimi (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C

400°C'de, ürün veriminin reaksiyon süresiyle değişimi incelendiğinde; gaz ürün veriminin süreyle artarak 120 dk'da %47,0'ye ulaştığı ve bu süreden sonra değişmediği görülmektedir. Benzer şekilde suda çözünen sıvı ürün verimi, sürenin 120 dk'ya artmasıyla %15,6 değerine azalarak sabit kalmıştır. Katı ürün verimi ise uzun reaksiyon sürelerinde (180 dk) artış gösterme eğilimindedir (Şekil 6.7a). 500°C'de, gaz ürün miktarının 60 dk reaksiyon süresinde maksimum olup (%60,1) süreyle azaldığı ve diğer ürün verimlerinin (DCM'de çözünen sıvı ürün ve katı ürün) artışa geçtiği görülmektedir (Şekil 6.7b). Şekil 6.7c'de görüldüğü gibi, reaksiyon süresinin 30 dk'dan 60 dk'ya artmasıyla gaz ürün verimi %42,6'dan %74,0'a artarak sabit kalmıştır. Benzer şekilde suda çözünen sıvı ürün veriminde de önemli miktarda düşüş görülmüştür (30 dk'da %23,9 iken, 60 dk'da %6,8). DCM'de çözünen ürün veriminde anlamlı bir azalış gözlemlenmezken, katı ürün verimi ise 30 dk'da %29,7 iken, sürenin 60 dk'ya artmasıyla %21,7 değerine düşmüştür.

Çizelge 6.7. 400°C sıcaklıkta gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin süreyle değişimi

Süre (dk)	Bağıl oran (molce %)								Toplam gaz verimi (%)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	
60	19,26	2,39	0,17	74,01	0,53	2,29	0,57	0,78	42,86
120	21,94	2,80	0,00	71,11	0,82	2,08	0,61	0,64	46,96
180	22,88	3,17	0,00	68,72	1,05	2,62	0,92	0,64	47,24

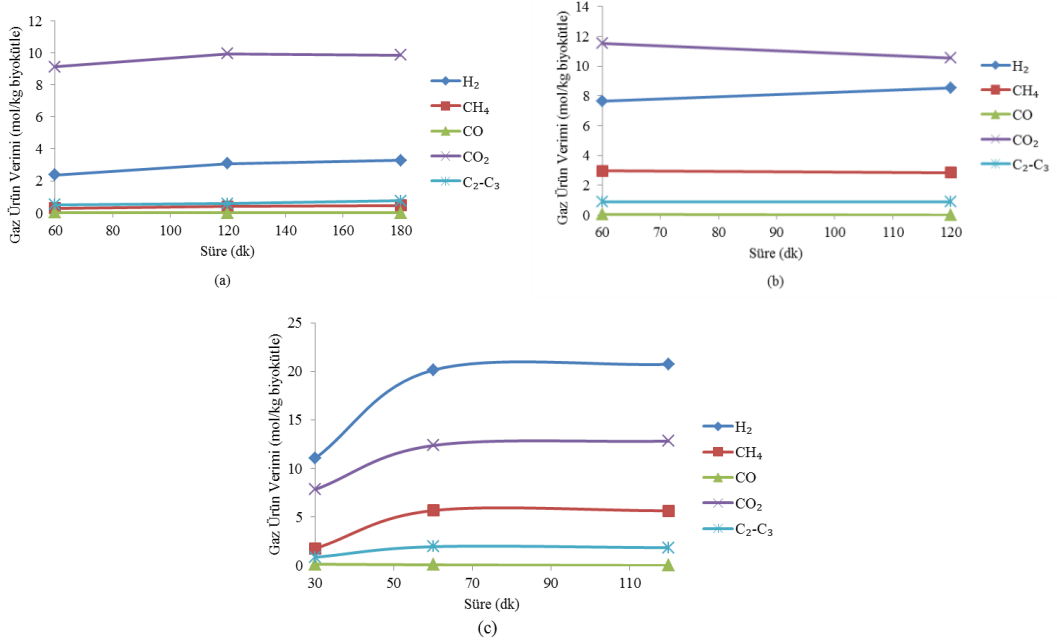
Çizelge 6.8. 500°C sıcaklıkta gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin süreyle değişimi

Süre (dk)	Bağıl oran (molce %)								Toplam gaz verimi (%)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	
60	33,13	12,90	0,22	49,92	0,42	2,26	0,43	0,72	60,09
120	37,45	12,45	0,00	46,22	0,34	3,00	0,43	0,11	55,38

Çizelge 6.9. 600°C sıcaklıkta gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin süreyle değişimi

Süre (dk)	Bağıl oran (molce %)								Toplam gaz verimi (%)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	
30	51,06	8,15	0,63	36,18	0,06	3,62	0,05	0,25	42,63
60	50,10	14,10	0,19	30,77	0,22	3,90	0,22	0,50	74,02
120	50,51	13,76	0,00	31,25	0,03	4,10	0,04	0,31	75,40

Çizelge 6.7-6.9'dan elde edilen sonuçlara bağlı olarak, gaz bileşen miktarlarının süreyle değişimi Şekil 6.8'de, gazlaştırma etkinliği ise Şekil 6.9'da verilmektedir.



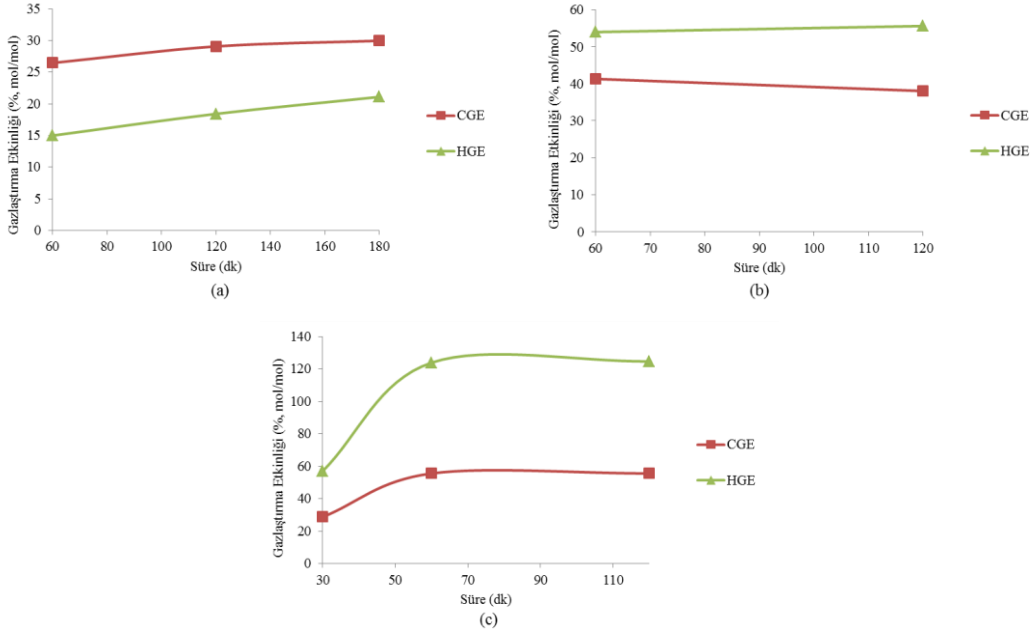
Şekil 6.8. %5 biyoküttele oranı ve %30 KOH oranında gaz bileşen miktarının reaksiyon süresi ile değişimi (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C

Şekil 6.8’de görüldüğü gibi, 400°C’deki H₂ miktarı 120 dk reaksiyon süresine kadar artıp daha sonra sabit kalmıştır (3,07 mol/kg biyoküttele). CH₄ miktarı ise reaksiyon süresiyle artarken, CO azalmaktadır. Sistem bu sıcaklıkta 120 dk’da hemen hemen dengeye gelmektedir.

500°C’de, 60 dk ve 120 dk reaksiyon sürelerindeki gaz bileşen miktarları aynı olduğundan bu sıcaklıkta en uygun sürenin 60 dk olduğu sonucuna varılmıştır.

600°C’de süre, 30-120 dk arasında değiştirilmiş olup sürenin 30 dk’dan 60 dk’ya artırılmasıyla CO dışındaki tüm bileşenlerin miktarları artarak bu süreden sonra sabit kaldığı, dolayısıyla dengeye geldiği belirlenmiştir. 60 dk’daki H₂, CH₄ ve CO₂ miktarları sırasıyla 20,2 5,8 ve 12,4 mol/kg biyoküttele olarak belirlenmiştir. CO miktarı ise artan süreyle azalmış olup 120 dk’daki değeri sıfırdır. Sürenin artışına bağlı olarak CH₄ ve C₂-C₃ hidrokarbonlarının miktarı artmakta olup 60 dk’dan sonra önemli bir artış görülmemiştir. CH₄ ve C₂-C₃ hidrokarbon miktarlarının süreye bağlı olarak artış gösterdiği literatürde belirtilmektedir (Muangrat ve ark. 2010a).

Reaksiyon sıcaklığının artmasıyla sistemin dengeye gelme sürelerinin azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni, sıcaklıkla reaksiyon kinetiğinin artmasındandır.

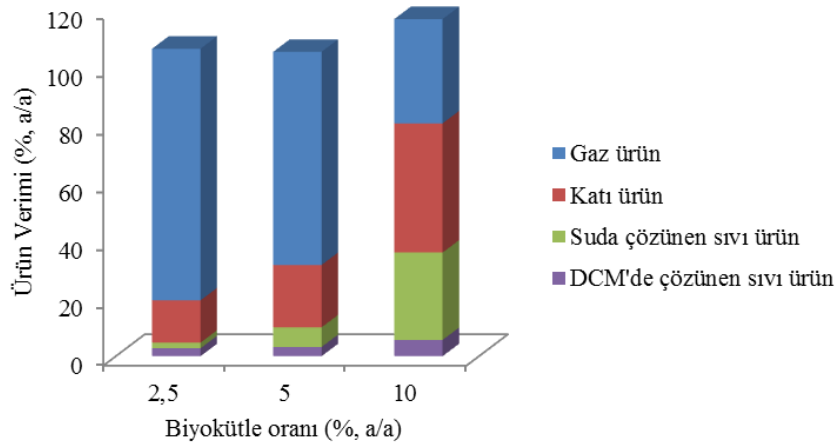


Şekil 6.9. %5 biyokütle oranı ve %30 KOH oranında gazlaştırma etkinliğinin reaksiyon süresi ile değişimi (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C

Şekil 6.9a'da görüldüğü gibi, CGE reaksiyon süresiyle artarak 120 dk'da %29,1 olup daha sonra sabit kalmıştır. HGE, süreyle artmakta olup 120 dk'da %18,4 iken, 180 dk'da %21,1 değerine yükselmiştir. HGE'nin süreyle artış eğilimi göstermesi CH₄ ve C₂-C₃ hidrokarbon miktarının reaksiyon süresiyle artmasından kaynaklanmaktadır. 600°C'de; 30 dk reaksiyon süresindeki CGE ve HGE sırasıyla %28,7 ve %57,0 iken, 60 dk'da %55,6 ve % 123,8'e yükselerek bu süreden sonra sabit kalmıştır.

6.2.1.3 KOH varlığında biyokütle oranının etkisi

Biyokütle oranı, reaktöre ilave edilen biyokütle ve su karışımındaki susuz bazdaki katı kısmın kütlece oranı olarak tanımlanmaktadır. Hidrojen üretimi için en uygun reaksiyon süresi olarak belirlenen 600°C’de, biyokütle oranınının (%2,5-10 (%, a/a)) gaz, sıvı ve katı ürün verimine etkisi Şekil 6.10’da, gaz ürün bileşimi ve gaz ürün veriminin biyokütle oranıyla değişimi ise Çizelge 6.10’da verilmektedir.



Şekil 6.10. 600°C, 60 dk ve %30 KOH oranında biyokütle oranının ürün verimine etkisi

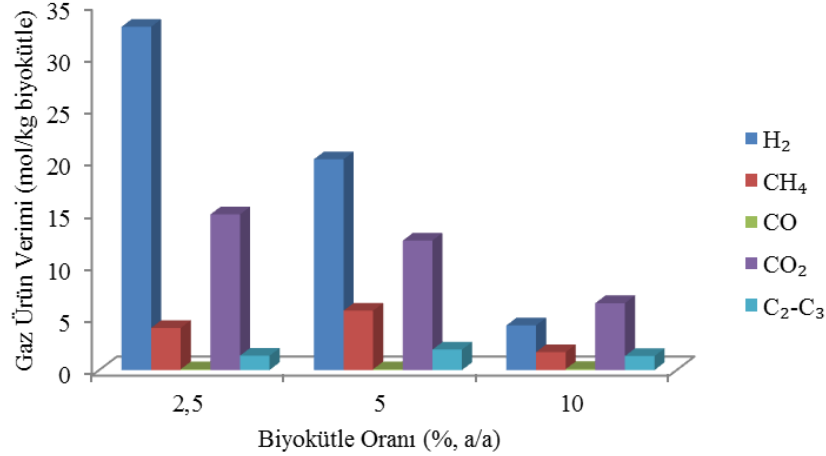
Şekil 6.10’da görüldüğü gibi, artan biyokütle oranı ile gaz ürün verimi azalmış; katı, suda ve DCM’de çözünen sıvı ürünlerin verimleri artmıştır. %2,5 biyokütle oranı kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma sonucunda katı ürün verimi %14,7 iken; %10 biyokütle oranı kullanıldığında bu değer %44,9’a yükselmiştir. Bu durumun tersine gaz ürün miktarı da %10 biyokütle oranında %36,2 iken, biyokütle oranı %2,5’e azaldığında %87,4’e yükselmiştir. %2,5 biyokütle oranında suda çözünen bileşenlerin miktarı oldukça düşüktür (%1,9).

Çizelge 6.10. 600°C, 60 dk ve %30 KOH oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin biyokütle oranıyla değişimi

Biyokütle oranı (% a/a)	Bağlı oran (molce %)								Toplam gaz verimi (%)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	
2,5	61,75	7,56	0,13	27,94	0,22	2,38	0,01	0,01	87,40
5,0	50,10	14,10	0,19	30,82	0,17	3,90	0,22	0,50	74,02
10,0	30,93	12,42	0,63	46,35	0,02	8,40	0,35	0,90	36,21

Çizelge 6.10'a göre, H₂ oranı artan biyokütle oranıyla azalmakta, CO oranı ve CO₂ oranı ise artmaktadır. Yüksek biyokütle oranında H₂'nin bir kısmı etilen ile reaksiyona girip etana dönüşmektedir. H₂ oranının azalmasına bağlı olarak etan oranının da kayda değer miktarda arttığı görülmektedir.

Çizelge 6.10'dan elde edilen değerlerle hesaplanan gaz bileşen miktarlarının biyokütle oranına bağlı olarak değişimi Şekil 6.11'de, gazlaştırma etkinliğinin biyokütle oranına bağlı olarak değişimi ise Şekil 6.12'de verilmektedir.

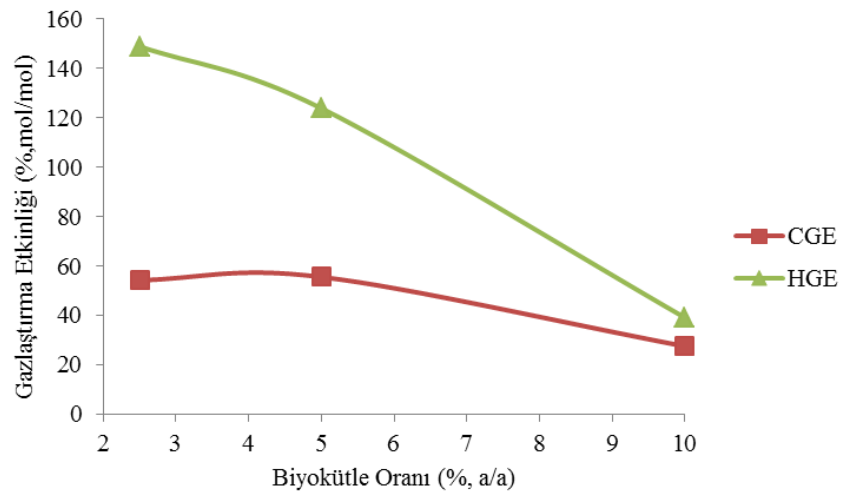


Şekil 6.11. 600°C, 60 dk ve %30 KOH oranında gaz bileşen miktarının biyokütle oranıyla değişimi

Şekil 6.11'de görüldüğü gibi, artan biyokütle oranı ile oluşan H₂ ve CO₂ miktarları azalmaktadır. Su-gaz yer değiştirme reaksiyonunda 1 mol H₂ ve 1 mol CO₂ oluşumu için 1 mol su gerekmektedir ve termodinamik olarak ortamdaki fazla su, H₂ ve CO₂ oluşumuna seçicilik tanımaktadır. Bundan dolayı düşük

biyokütle oranında CO miktarı da düşüktür. Yüksek biyokütle oranında CO miktarının da artış göstermesi katalizör miktarının veya sürenin yetersiz olmasından kaynaklanabilir. Artan biyokütle oranına bağlı olarak gaz karışımı içerisindeki CH₄ oranı %5'e kadar artış göstermekte, %10'a arttırılması ile azalmaktadır. CH₄ miktarındaki artışın nedeni serbest radikal reaksiyonu veya CO'ın hidrojenasyon reaksiyonudur (Kruse ve Gawlik 2003). Ancak %10 biyokütle oranında reaksiyon süresinin CH₄ oluşumu için yetersiz olmasından dolayı azalma görülmektedir. %2,5 biyokütle oranında elde edilen H₂ miktarı 32,8 mol/kg biyokütle iken, %10 biyokütle oranında 4,3 mol/kg biyokütle olarak belirlenmiş olup biyokütle oranının artışıyla H₂ miktarı 7,6 kat azalmıştır. Yüksek oranda katı madde içeriğine sahip biyokütleri gazlaştırmanın zor olduğu ve elde edilecek H₂ miktarının daha düşük olduğu bilinmektedir (Lu ve ark. 2010).

Susanti ve arkadaşları izooktan model bileşenini kullanarak yaptıkları çalışmada biyokütle konsantrasyonunun ürün verimine etkisini incelemişler ve H₂ konsantrasyonunun biyokütlenin su içeriğiyle arttığını, CH₄'ünün ise azaldığını belirlemişlerdir. Ayrıca oluşması olası hidrokarbon bileşiklerinin (>C₂) ve CO miktarının da biyokütlenin artan su içeriğiyle birlikte azaldığı belirtilmektedir (Susanti ve ark. 2011). Literatürde elde edilen sonuçlar deneysel sonuçları desteklemekte olup yüksek H₂ verimleri için yüksek su içeriğine sahip biyokütle kullanılması gerektiği görülmektedir.



Şekil 6.12. 600°C, 60 dk ve %30 KOH oranında gazlaştırma etkinliğinin biyokütle oranıyla değişimi

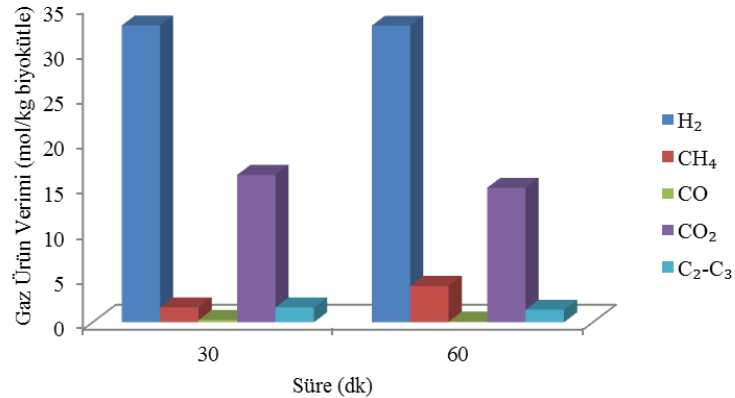
Artan biyokütle oranıyla HGE’de önemli bir düşüş görülmektedir (Şekil 6.12). %2,5 biyokütle oranı kullanıldığında CGE ve HGE sırasıyla %54,3 ve %148,9 iken, %10 biyokütle oranında bu değer %27,5 ve %39,1’e düşmüştür. Biyokütle oranı azaldığında, biyokütlerdeki karbon ve hidrojenin gaz ürüne dönüşüm oranı arttığından, CGE ve HGE de artmaktadır.

Talaş tozu ve mısır koçanı gibi gerçek biyokütlerle yapılan deneysel çalışmalarda gazlaştırma verimlerinin yüksek biyokütle konsantrasyonlarında daha düşük olduğu belirlenmiştir (Lu ve ark. 2006; Guo ve ark. 2007).

Hidrojen miktarı açısından en uygun biyokütle oranı olarak belirlenen %2,5 biyokütle oranında sürenin etkisi araştırılmış olup elde edilen gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin ve miktarlarının süreyle değişimi sırasıyla, Çizelge 6.11 ve Şekil 6.13’de verilmektedir.

Çizelge 6.11. 600°C, %2,5 biyokütle ve %30 KOH oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin süreyle değişimi

Süre (dk)	Bağıl oran (molce %)								Toplam gaz verimi (%)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	
30	62,35	3,12	0,46	30,95	0,06	2,64	0,08	0,34	89,02
60	61,75	7,56	0,12	28,00	0,01	2,38	0,01	0,17	84,91

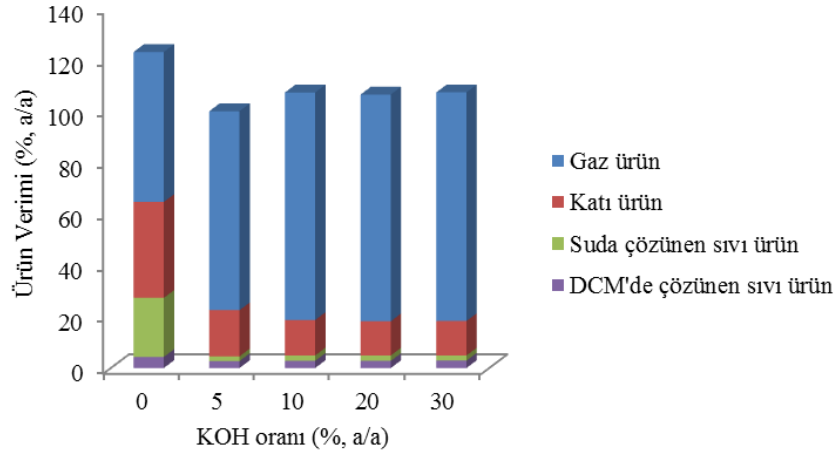


Şekil 6.13. 600°C, %2,5 biyokütle ve %30 KOH oranında gaz bileşen miktarının süreyle değişimi

Şekil 6.13'de görüldüğü gibi, biyokütle oranının %2,5'e düşürülmesiyle uygun reaksiyon süresi 30 dk'ya azalmıştır. Sürenin arttırılması ile H₂ miktarı değişmemekte, yalnızca CH₄ miktarı artmaktadır. Böylece biyokütle oranının azalmasıyla reaksiyon süresinin de önemli ölçüde azaldığı, yüksek biyokütle oranına sahip biyokütlelerin gazlaştırma etkinliğinin arttırılması için reaksiyon süresinin veya sıcaklığının arttırılması gerektiği sonucuna varılabilir (Guo ve ark. 2007).

6.2.1.4 KOH oranının etkisi

Katalizör oranının etkisinin belirlenmesi amacıyla 600°C'de katalizörsüz ve %5-30 (a/a) KOH oranları kullanılarak gazlaştırma deneyleri gerçekleştirilmiş olup ürün verimine etkisi Şekil 6.14'de, gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz verimine etkisi ise Çizelge 6.12'de verilmektedir.



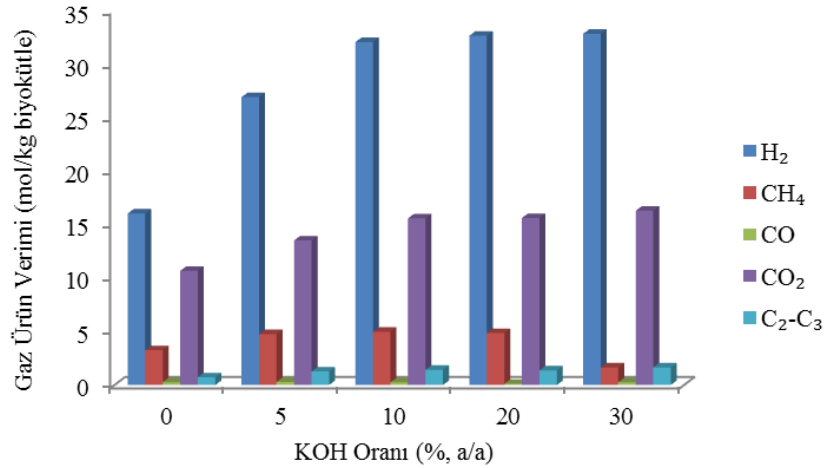
Şekil 6.14. 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında KOH oranının ürün verimine etkisi

Şekil 6.14'de görüldüğü gibi, katalizörsüz ortamda katı ürün verimi yüksekken (%37,4), ortama ilave edilen katalizör ile bu değer %18,0'e (%5 KOH) düşmüştür, buna bağlı olarak da gaz ürün verimi %58,4'den %77,5'e yükselmiştir. %10 katalizör oranında ise gaz ürün maksimum değerine (%88,6), katı ürün ise minimum değerine (%13,8) ulaşmış olup daha fazla katalizör ilavesiyle bu değerler hemen hemen sabit kalmıştır.

Çizelge 6.12. 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin KOH oranıyla değişimi

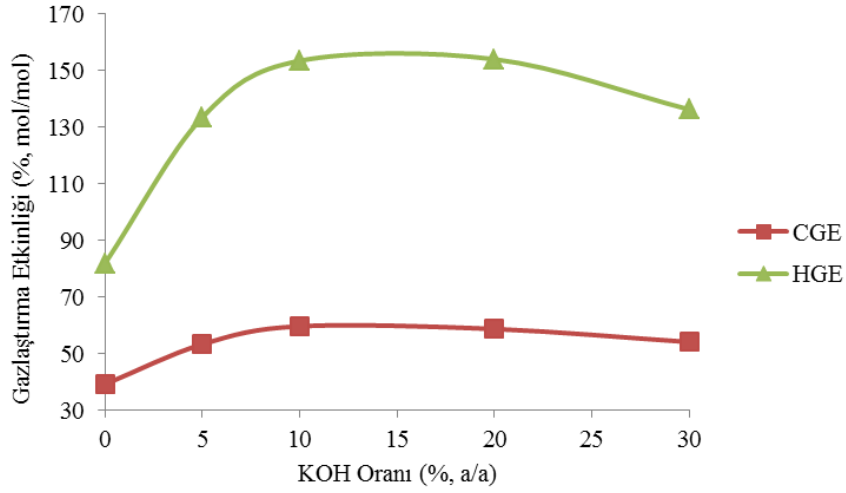
KOH oranı (%, a/a)	Bağlı oran (molce %)								Toplam gaz verimi (%)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	
0	51,82	10,5	0,85	34,5	0,04	2,07	0,04	0,18	58,39
5	57,57	10,17	0,63	28,91	0,13	2,02	0,15	0,42	77,49
10	59,05	9,16	0,46	28,71	0,13	2,01	0,11	0,37	88,59
20	59,79	8,9	0,21	28,6	0,09	2,01	0,1	0,3	88,30
30	62,35	3,12	0,46	30,95	0,06	2,64	0,08	0,34	89,02

Çizelge 6.12'deki değerler kullanılarak hesaplanan gaz bileşen miktarları ve gazlaştırma etkinliğinin KOH oranına bağlı olarak değişimi sırasıyla, Şekil 6.15 ve Şekil 6.16'da verilmektedir.



Şekil 6.15. 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında gaz bileşen miktarlarının KOH oranı ile değişimi

Şekil 6.15'de görüldüğü gibi, katalizörsüz ortamda 1 kg biyokütle için elde edilen H₂ miktarı 16,0 mol/kg biyokütle iken, %5 oranında katalizör kullanılmasıyla bu değer 26,9 mol/kg biyokütle'ye yükselmiş, %10 oranında ise 32,1 mol/kg biyokütle olarak belirlenmiştir. Katalizör oranının daha fazla artırılması H₂ miktarını değiştirmemiştir.



Şekil 6.16. 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında gazlaştırma etkinliğinin KOH oranı ile değişimi

Katalizörsüz ortamda CGE ve HGE sırasıyla %39,1 ve %81,8 iken, bu değerler %10 katalizör ilave edildiğinde %59,6 ve %153,5'e yükselmiş ve katalizör oranının daha fazla artmasıyla önemli bir değişiklik olmamıştır.

6.2.1.5 KOH varlığında elde edilen sıvı ürünün analizi

SKSG sürecinde gaz ürünün oluşmasından önce suda çözünen organik bileşenler ve katran (DCM'de çözünen sıvı ürün) oluşmaktadır. Oluşan sıvı ürünlerin miktar ve kompozisyonu sıcaklık, basınç, ısıtma hızı, reaktör tipi, biyokütle oranı, katalizör tipi ve oranı gibi birçok parametreye bağlı olarak değişmektedir. Düşük sıcaklıklarda koyu renkli ve DCM'de çözünen madde miktarının olduğu sıvı ürün elde edilirken, yüksek sıcaklıklarda açık sarı renkli sıvı ürün elde edilmektedir. Bunun nedeni yüksek sıcaklıklarda daha az katran oluşmasındandır. Çünkü yüksek sıcaklıklarda serbest radikal reaksiyonlarının oluşumu, dolayısıyla gaz ürün verimi artmaktadır (Lu ve ark. 2006). 600°C'nin altındaki sıcaklıklarda bu durumun olduğu daha önce yapılan çalışmalarda belirtilmektedir (Hao ve ark. 2003).

- **Suda çözünen sıvı ürün:**

Çizelge 6.13 ve 6.14’de, sırasıyla 60 dk ve 120 dk reaksiyon süreleri için suda çözünen bileşenlerin bağıl oranlarının reaksiyon sıcaklığı ile değişimi verilmektedir.

Çizelge 6.13. Suda çözünen sıvı ürün bileşimine sıcaklığın etkisi (süre: 60 dk, biyokütle oranı: %5, KOH oranı: %30)

Fonksiyonel Grup	Bileşen	Bağıl oran (%)		
		400°C	500°C	600°C
Keton	1-Hidroksi 2-propanon	3,39	2,50	-
	Toplam	3,39	2,50	-
Organik asit	Asetik asit	47,55	55,55	65,85
	Propanoik asit	21,16	20,6	19,62
	2-Metil propanoik asit	5,77	5,80	3,80
	Butanoik asit	4,32	3,10	2,80
	Toplam	78,8	80,05	92,07
Fenol	Fenol	6,98	6,05	5,82
	Toplam	6,98	6,05	5,82
Ester	Dietil ftalat	2,75	2,3	2,11
	Toplam	2,75	2,3	2,11
Amit	Butanamit	2,61	2,16	-
	Toplam	2,61	2,16	-
GENEL TOPLAM		94,53	96,56	100,00

Çizelge 6.13’de görüldüğü gibi, sulu faz karışımı ketonlar, fenoller, organik asitler ve az miktarda da ester ve amitlerden oluşmaktadır. Furfural ve 5-HMF bileşenlerinin parçalanmasıyla oluşan organik asitlerin oranı tüm sıcaklık değerlerinde yüksek olup sıcaklığın artışıyla oranları artmaktadır. Karışımda furfuralların olmamasının nedeni alkali katalizörün varlığında fenol, aldehit, keton ve organik asitlere dönüşmesidir (Madenoğlu ve ark. 2013). Tüm sıcaklıklar için temel bileşen organik asitlerdir. Organik asitler içerisinde en yüksek miktardaki asetik asit olup bunun nedeni asetik asidin oldukça kararlı bir yapı olmasındandır (Sinağ ve ark. 2009). Asetik asit miktarının sıcaklıkla arttığı görülmektedir.

Ancak ortamda kalan asetik asidin miktarı kantitatif olarak düşünülduğünde, sıcaklığın 400°C'den 600°C'ye artışıyla biyokütlenin asetik aside dönüşüm oranı %19,8'den %6,8'e (Şekil 6.1) ve buna bağlı olarak da asetik asidin reaksiyona girmeden kalan miktarı azalmaktadır. Asetik asit, organik atıkların hidrotermal reaksiyonlarında oluşan temel bileşenlerden biri olup reaksiyon ortamında iki adımda oluştuğu belirtilmektedir. İlk adım, karbonhidrat bileşiklerinin 5-HMF, furaldehit ve laktik asite dönüşümü, ikinci adım ise bu bileşenlerin oksidasyon reaksiyonuyla asetik asite dönüşmesidir. Ayrıca, biyokütlenin yapısında bulunan ligninin asetik asit miktarını arttırdığı belirtilmektedir (He ve ark. 2007). Glikozun süperkritik su ile gazlaştırılmasında temel bileşenlerin asetik asit ve formik asit olduğu, diğer karboksilik asitlerin ise düşük miktarda oluştuğu belirtilmektedir (Holgate 1993; Sasaki ve ark. 2000). Elde edilen sulu faz içerisinde formik asidin bulunmamasının nedeninin ara ürün olması ve alkali bir katalizör varlığında SGYD reaksiyonuyla CO₂ ve H₂'e dönüşüm hızının yüksek olmasıdır. Sasaki ve ark. (2000) selülozun kritik altı ve kritik üstü gazlaştırılmasında elde edilen sıvı ürün kompozisyonunu tanımlamışlardır. Kritik altı koşullarında (320-350°C) elde edilen sulu fazda 5-HMF ve furaldehit gibi selülozun ilk parçalanma ürünleri bulunurken, sıcaklığın artışı ve kritik üstü bölgeye (400°C) ulaşılmasıyla bu ürünlerin bulunmadığı belirlenmiştir (Sasaki ve ark. 2000).

Fenol oranı sıcaklığın artışına bağlı olarak azalarak asetik asit ve propanoik asit dönüşmektedir (Savage 1999). Fenoller, aromatik halkanın aktif olmasını sağlayan hidroksil gruplarından dolayı benzene göre daha reaktiftir. Bundan dolayı fenol monomerleri, son ürün değil, ara ürünlerdir. Fenol oluşumunun nedenlerinden biri ısıtma hızının kesikli reaktörde yüksek olmamasıdır. Sürekli reaktörlerde ısıtma hızının yüksek olmasından dolayı fenol oluşumu daha az görülmektedir (Sınağ ve ark. 2004).

Çizelge 6.14. Suda çözünen sıvı ürün bileşimine sıcaklığın etkisi (süre: 120 dk, biyokütle oranı: %5, KOH oranı: %30)

Fonksiyonel Grup	Bileşen	Bağıl oran (%)		
		400°C	500°C	600°C
Keton	1-Hidroksi 2-propanon	-	5,25	-
	Siklopentanon	11,25	-	3,37
	Toplam	11,25	5,25	3,37
Organik asit	Asetik asit	16,61	39,19	46,91
	Propanoik asit	11,56	3,87	9,28
	2-Metil propanoik asit	3,33	-	-
	Butanoik asit	1,39	-	-
	Toplam	32,89	43,06	56,19
Fenol	Fenol	4,93	8,70	15,12
	2-Metil fenol (o-kresol)	5,03	4,43	2,48
	3-Metil fenol (m-kresol)	4,22	1,69	5,99
	4-Metil fenol (p-kresol)	-	8,07	3,64
	2,5-Dimetil fenol	-	0,89	-
	3,4-Dimetil fenol	12,97	4,17	-
	3-Etil fenol	3,73	2,85	-
	2-Etil-5-metil fenol	-	1,09	-
	2,3,5-Trimetil fenol	2,18	1,12	-
	2-Etil fenol	3,44	2,55	-
	2-Etil-4-metil fenol	3,03	1,72	-
	2,4,6-Trimetil enol	2,40	-	-
	Toplam	40,93	37,28	27,23
	Benzen	1,3-Dimetil benzen	-	-
Toplam		-	-	1,26
Ester	Dietil ftalat	-	1,74	5,86
	Toplam	-	1,74	5,86
GENEL TOPLAM		85,07	97,33	93,91

Çizelge 6.13 ve 6.14’de görüldüğü gibi, sürenin 60 dk’dan 120 dk’ya artışına bağlı olarak fenolik bileşenlerin oranının arttığı, organik asitlerin ve ketonların azaldığı görülmektedir. Benzer sonuç Kruse ve ark. (2003) tarafından biyokütlenin gazlaştırılmasında rapor edilmiştir (Kruse ve ark. 2003). 120 dk

reaksiyon süresinde, sıcaklığın artışına bağlı olarak ketonlar fenolik bileşenlere, fenolik bileşenler de organik asitlere dönüşmektedir. 400°C’de temel bileşen fenoller iken (%40,93), 600°C’de organik asitlerdir (%56,19). Ayrıca sıcaklığın artışına bağlı olarak ligninin bozunmasıyla oluşan dietil ftalat ve az miktarda da benzen görülmektedir. Fenolik bileşenler, biyokütlenin yapısında bulunan selüloz ve ligninden kaynaklanmaktadır.

- **DCM’de çözünen sıvı ürün:**

Çizelge 6.15 ve 6.16’da, sırasıyla 60 dk ve 120 dk reaksiyon süreleri için DCM’de çözünen sıvı ürünün bağıl oranlarının reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi verilmektedir.

Çizelge 6.15. DCM’de çözünen sıvı ürün bileşimine sıcaklığın etkisi (süre: 60 dk, biyokütle oranı: %5, KOH oranı: %30)

Fonksiyonel Grup	Bileşen	Bağıl oran (%)		
		400°C	500°C	600°C
Fenol	Fenol	1,28	1,00	0,60
	2-Metil fenol (o-kresol)	3,17	2,16	-
	3,5-Dimetil fenol	6,78	5,13	3,21
	3-Etil-5-metil fenol	-	2,01	2,19
	2-Etil fenol	3,13	2,75	-
	3,4-Dimetil fenol	3,52	3,00	-
	2,3,5-Trimetil fenol	1,72	1,01	-
	4-Etil-3-metil fenol	2,82	2,13	-
	2,4,5-Trimetil fenol	2,08	1,15	-
	4-Metil fenol (p-kresol)	5,33	2,53	2,90
	Toplam	29,83	22,87	8,90
Keton	3-Metil 2-siklopenten-1-on	0,44	-	-
	2,3-Dimetil 2-siklopenten-1-on	5,00	4,01	-
	2,3,4-Trimetil 2-siklopenten-1-on	3,58	2,56	-
	3,4,4-Trimetil 2-siklopenten-1-on	5,31	3,11	-
	2-Propil 2-sikloheksen-1-on	2,11	0,99	-
	28-Norolean-17-en-3-on	5,25	4,13	-
	Matridin-15-on	-	3,15	4,30
	Toplam	21,69	17,95	4,30
PAH	Fluoren	2,44	2,12	1,98
	Fenantren	2,20	2,18	4,27
	Fluoranten	-	3,12	5,06
	Piren	2,12	8,88	10,91
	Antrasen	-	3,69	5,39
	Homosalat	-	1,04	3,04
	Naftalen	-	1,89	1,54
	11H-Benzofluoren	-	3,33	4,66
	Trifenilen	-	3,55	5,32
	Benzopiren	-	4,13	5,16
	Kolest-5-en-3-ol	-	-	1,94
	Benzoperilen	-	3,11	3,98
	Toplam	6,76	37,04	53,25
	Benzen	1,1-Oksibis-4-fenoksi benzen	7,09	-
1,3-Bis (3-fenoksifenoksi) benzen		25,81	11,3	-
Toplam		32,9	11,3	0,84
HAH	İndol	-	-	3,33
	5H-İndenol piridin	-	-	1,76
	Toplam	-	-	5,09
Alkan	Oktadekan	1,93	-	-
	Toplam	1,93	-	-
Alken	1-Oktadeken	-	-	1,23
	Toplam	-	-	1,23
Ester	2-Etilheksiz ester	-	5,56	9,86
	Mono(2-etilhekzil) ester	-	1,01	1,45
	Toplam	-	6,57	11,31
GENEL TOPLAM		93,11	95,73	84,92

Çizelge 6.16. DCM’de çözünen sıvı ürün bileşimine sıcaklığın etkisi (süre: 120 dk, biyokütle oranı: %5, KOH oranı: %30)

Fonksiyonel Grup	Bileşen	Bağıl oran (%)		
		400	500	600
Fenol	3-Etil,5-metil fenol	6,83	6,20	-
	3,4-Dimetil fenol	8,50	7,19	-
	Toplam	15,33	13,39	-
Keton	28-Norolen-17-en-3-on	34,00	11,21	-
	3-Büten-2-on	10,62	-	-
	Toplam	44,62	24,6	-
PAH	Fluoren	-	-	6,13
	1H-Benzofluoren	-	-	7,1
	Fenantren	-	-	20,36
	Fluoranten	-	-	8,74
	Piren	-	-	18,56
	1-Metil piren	-	-	0,74
	Antrasen	-	-	3,57
	9-ethenil antrasen	-	-	1,93
	Trifenilen	-	-	6,26
	Benzoperilen	-	-	3,58
	2-Metil fenantren	-	-	0,64
	4H-Siklopentafenantren	-	-	1,74
	Benzasefenantirilen	-	-	2,31
	Benzopiren	-	-	7,38
	Toplam	-	-	89,04
Benzen	1,1-Oksibis benzen	6,97	-	-
	Toplam	6,97	-	-
HAH	İndol	-	-	0,83
	5H-İndenol piridin	-	-	3,54
	6-Metil-4-indanol	-	3,96	-
	Toplam	-	3,96	4,37
Alkan	Oktadekan	8,81	4,81	-
	Heneikosan	8,96	-	0,86
	Heptakosan	5,07	5,95	-
	Eikosan	-	7,03	0,74
	Nonakosan	-	5,90	0,67
	Toplam	22,84	18,88	2,27
Ester	9-Oktadesenoik asit metil ester	6,90	-	-
	Hekzadekanoikasit metil ester	-	14,71	-
	9-Oktadekanoik asit metil ester	-	18,40	-
	Oktadekanoik asit metil ester	-	5,95	-
	11,14-Oktadekadienoik asit metil ester	-	3,68	-
	Toplam	6,90	42,74	-
GENEL TOPLAM		96,66	94,99	95,68

DCM’de çözünen sıvı faz içerisinde fenoller, ketonlar, benzen ve türevleri, amin, alkan, alken, ester ve PAH (polisiklik aromatik hidrokarbon) bileşikleri

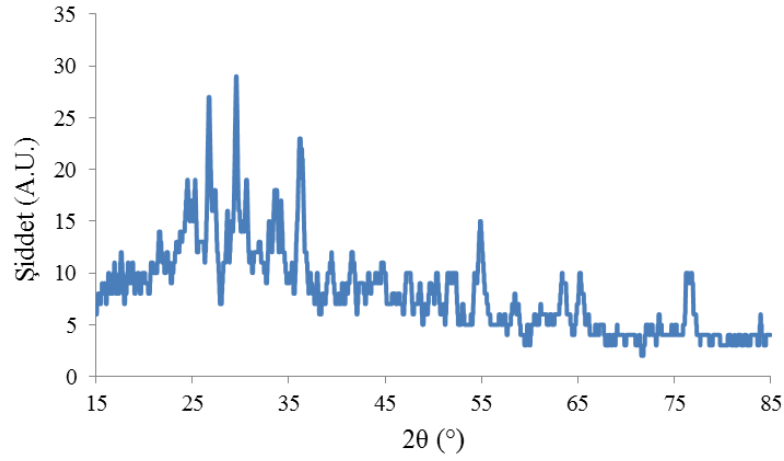
bulunmaktadır. Az miktarda oluşan esterler ise meyve posasının yapısında var olan bitkisel yağdan kaynaklanmaktadır.

Düşük sıcaklıklarda PAH miktarı az olmasına rağmen (%6,76-6,97), sıcaklığın artışıyla kayda değer miktarda artış (%50,64-52,66) göstermektedir. Bunun nedeninin aromatik hidrokarbonlar ile olefinlerin reaksiyona girmesi sonucunda halkalı bir yapı oluşturması ve sonrasında gerçekleşen dehidrojenasyon reaksiyonudur (Laresgoiti ve ark. 2004). Sonuçlarda da görüleceği gibi, alken oluşumu tespit edilmemiş olup PAH'ların artış gösterdiği koşullarda fenol ve ketonlarla reaksiyona girerek tükenmişlerdir. 60 dk reaksiyon süresinde fenol ve keton miktarları sıcaklıkla azalmış olup 400°C'de sırasıyla %29,83 ve %21,69; 600°C'de ise sırasıyla, %8,90 ve %4,30 olarak belirlenmiştir. PAH miktarı ise sıcaklığın artışıyla %6,76'dan %52,66'ya yükselmiştir. PAH'lar insan sağlığını etkileyen zararlı bileşenler olduğundan sıvı ürün amaçlı çalışıldığında, veriminin fazla olduğu düşük sıcaklıklarda çalışmak gerekmektedir. Ayrıca, DCM'de çözünen sıvı ürün verimi yüksek sıcaklıklarda düşük olduğundan PAH miktarı 600°C'de düşük bir değerdir.

DCM'de çözünen sıvı ürün rafinerilerde yakıtla dönüştürülmek amacıyla hammadde olarak, çeşitli işlemlerden sonra dizele ilave edilip yakıt olarak değerlendirilebilir. Bunun yanı sıra içerdiği aromatik bileşenler reçine, yapıştırıcı, çözücü, gübre ve daha birçok endüstride kimyasal hammadde olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada elde edilen ürünler daha çok aromatik ve azotlu bileşenleri içerdiğinden kimyasal hammadde olarak değerlendirilebilir (Laird ve ark. 2009).

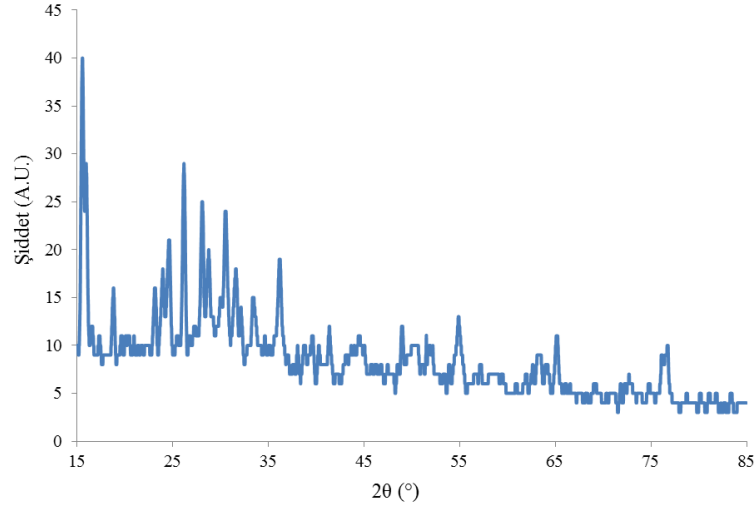
6.2.1.6 KOH varlığında elde edilen katı ürünün analizi

KOH katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen katı ürünün kristal yapıları sıcaklığa bağlı olarak (400°C ve 600°C) belirlenmiş olup XRD desenleri Şekil 6.17 ve 6.18'de verilmektedir.



Şekil 6.17. 400°C reaksiyon sıcaklığında elde edilen katı ürünün XRD deseni

XRD kırınım desenine göre, 32° ve 65°'deki piklerin KOH'e ait olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.17). Düşük sıcaklıklara KOH, herhangi bir değişime uğramamış olup reaksiyon ortamında olduğu gibi kalmıştır.



Şekil 6.18. 600°C reaksiyon sıcaklığında elde edilen katı ürünün XRD deseni

2θ=32° ve 2θ=65° derecelerindeki pikler KOH'e aittir. 2θ=25°, 2θ=31° ve 2θ=55° derecelerindeki piklerin ise K₂CO₃'e ait olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.18). KOH'ın reaksiyon döngüsünde oluşan (Denklem 4.30) KHCO₃'ün varlığı tespit edilmemiştir. Böylece yüksek sıcaklıklarda KOH'ın bir bölümünün ortamdaki CO₂ ile reaksiyona girerek K₂CO₃'e dönüştüğü (Denklem 4.29) veya biyokütlelenin

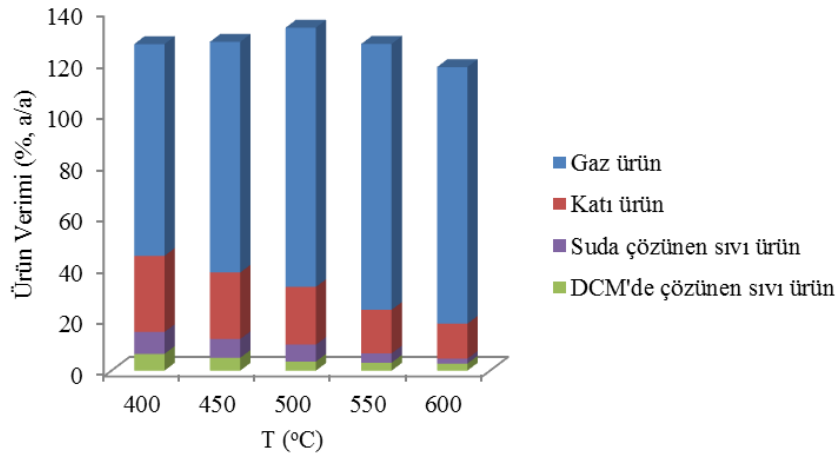
yapısında yüksek miktarda bulunan K'un (9068 mg/kg) yüksek sıcaklıklarda K_2CO_3 'a dönüştüğü sonucuna varılabilir (Dolan 2010; Muangrat ve ark. 2010b, Guan ve ark. 2013).

6.2.2. K_2CO_3 Katalizörü Varlığında Gazlaştırma Sonuçları

Bu bölümde, K_2CO_3 katalizörü varlığında gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları verilmektedir. Bu kapsamda, sabit basınçta (27 MPa); reaksiyon sıcaklığı, (400-600°C), reaksiyon süresi (30-180 dk), biyokütle oranı (%2,5-10 (a/a)) ve katalizör oranının (%0-70 (a/a)) ürün verimi ve gaz ürün kompozisyonuna etkisi araştırılmıştır.

6.2.2.1 K_2CO_3 varlığında sıcaklığın etkisi

Şekil 6.19'da reaksiyon sıcaklığının gaz, suda çözünen, DCM'de çözünen sıvı ürün ve katı ürün verimine etkisi verilmektedir.



Şekil 6.19. 60 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 K_2CO_3 oranında sıcaklığın ürün verimine etkisi

Şekil 6.19'da görüldüğü gibi, gaz ürün verimi sıcaklığa bağlı olarak artmış ve 550°C'de maksimum değerine (%103,2) ulaşmış olup bu değerden sonra neredeyse değişmemiştir. Katı ürün verimi 400°C'de %29,6 iken, 600°C'de %13,7'ye düşmüştür. Benzer şekilde DCM'de çözünen ve suda çözünen sıvı

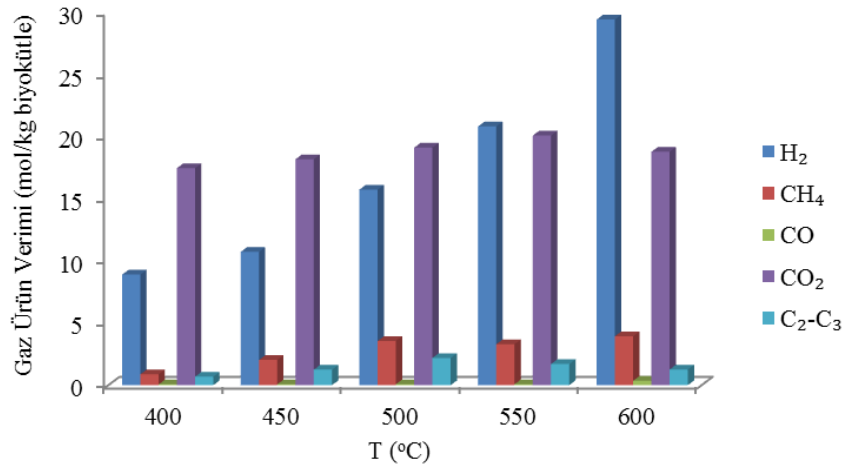
ürünlerin verimleri 400°C’de sırasıyla %6,5 ve %8,5 iken, sıcaklığın 600°C’ye artışıyla %2,7 ve %1,9 değerlerine azalmıştır.

Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak gaz bileşenlerin molar oranları ve gaz verimi Çizelge 6.17’de verilmektedir.

Çizelge 6.17. 60 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 K₂CO₃ oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık (°C)	Bağıl oran (molce %)								Toplam gaz verimi (%)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	
400	31,8	3,13	0,2	62,42	0,2	1,64	0,27	0,34	82,39
450	33,28	6,28	0,19	56,4	0,27	2,27	0,56	0,75	89,73
500	38,7	8,74	0,18	47,01	0,26	2,8	0,53	1,78	100,87
550	45,3	7,15	0,15	43,72	0,06	2,91	0,08	0,63	103,45
600	54,75	7,32	0,65	34,94	0,09	1,74	0,1	0,41	99,84

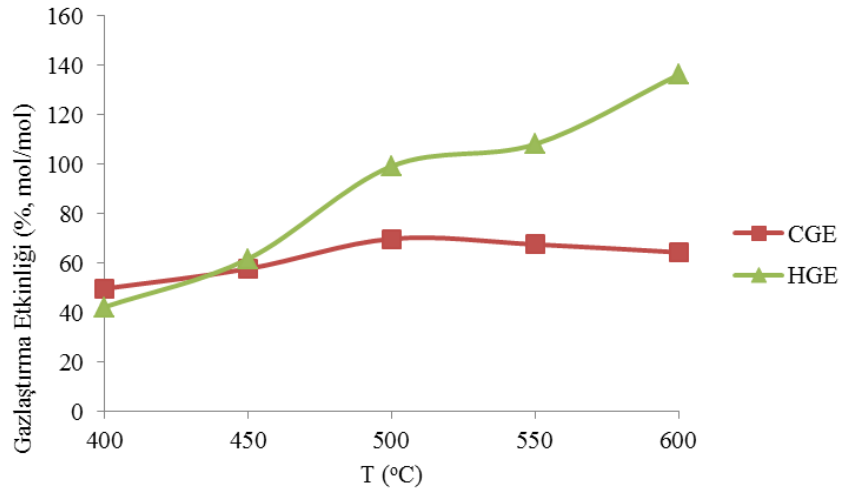
Çizelge 6.17’deki değerler kullanılarak hesaplanan gaz bileşen miktarları ve gazlaştırma etkinliğinin reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi sırasıyla, Şekil 6.20 ve Şekil 6.21’de verilmektedir.



Şekil 6.20. 60 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 K₂CO₃ oranında gaz bileşen miktarlarının sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.20’de görüldüğü gibi, artan reaksiyon sıcaklığı ile H₂ miktarı artarak 600°C’de maksimum değerine (29,4 mol/kg biyokütle) ulaşmıştır. Düşük

sıcaklıkta gaz karışımı içerisindeki temel bileşen olan CO₂'nin molar oranı sıcaklığa bağlı olarak azalmış ancak gaz hacminin artışına bağlı olarak 1 kg biyokütleden elde edilen miktarı artmıştır. K₂CO₃ katalizörü ortamdaki CO₂'i tutmadığından oluşan CO₂'in miktarı da H₂ ile birlikte buhar reforming reaksiyonunun yüksek sıcaklıklardaki reaksiyon hızından dolayı artmıştır. 400°C'deki CO₂ miktarı 17,4 mol/kg biyokütle iken, artan sıcaklıkla bu değer 20,0 mol/kg biyokütle değerine yükselmiştir.

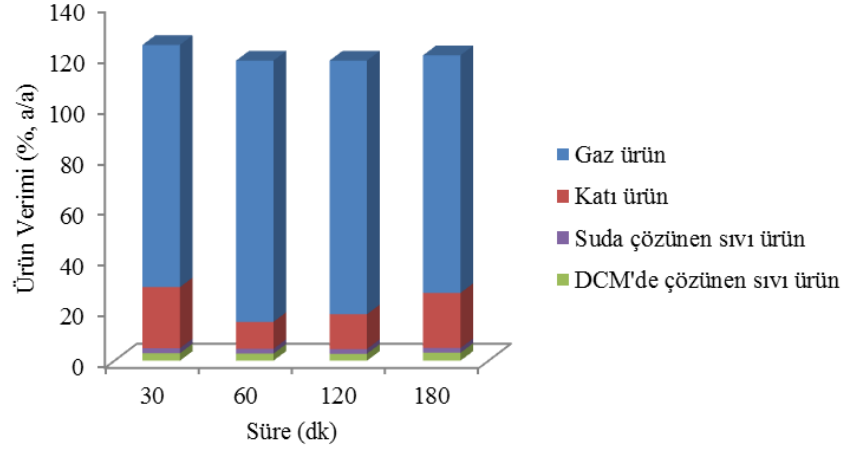


Şekil 6.21. 60 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %30 K₂CO₃ oranında gazlaştırma etkinliğinin sıcaklıkla değişimi

HGE sıcaklıkla birlikte hızla artış göstermekte ve 600°C'de %136,2 değerine yükselmektedir. CGE ise 500°C'ye kadar artış göstermiş olup (%69,8) daha sonra bir miktar düşüş göstermiştir.

6.2.2.2 K₂CO₃ varlığında sürenin etkisi

Şekil 6.22'de, gaz, sıvı ve katı ürün miktarlarının süreyle değişimi verilmektedir.



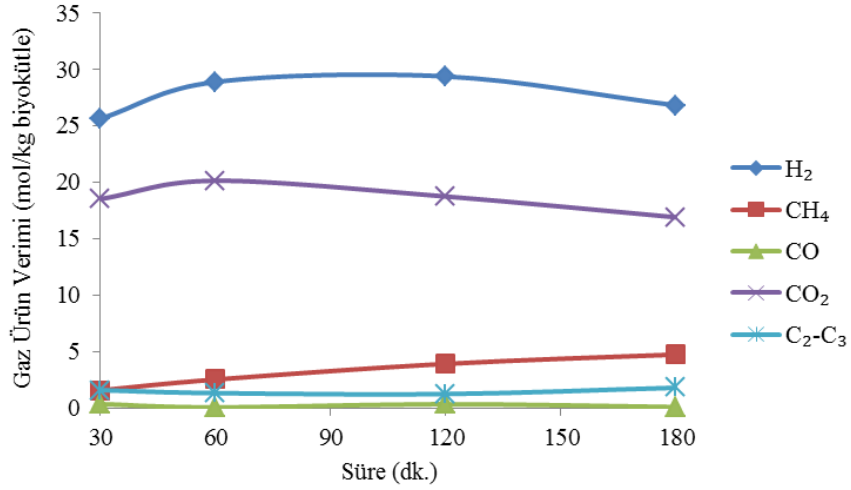
Şekil 6.22. 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 K₂CO₃ oranında ürün veriminin reaksiyon süresiyle değişimi

Şekil 6.22'de görüldüğü gibi, gaz ürün verimi 60 dk'ya kadar artış göstermiş (%102,8), sürenin 180 dk'ya arttırılması ile %93,5 değerine düşmüştür. Katı ürün verimi 60 dk'ya kadar azalarak (%10,6) daha sonra artışa geçmiştir (180 dk için %21,7). Benzer sonuç Williams ve Onwudili tarafından glikozun gazlaştırılması için rapor edilmiştir. Süredeki artış ile birlikte DCM ve suda çözünen bileşenlerde bulunan karbonun gaz ürüne değil, katı ürüne transfer olduğu şeklinde belirtilmektedir (Williams ve Onwudili 2005). Çizelge 6.18'de süreye bağlı olarak gaz bileşenlerin molar oranları ve toplam gaz verimi verilmektedir.

Çizelge 6.18. 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 K₂CO₃ oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin süresiyle değişimi

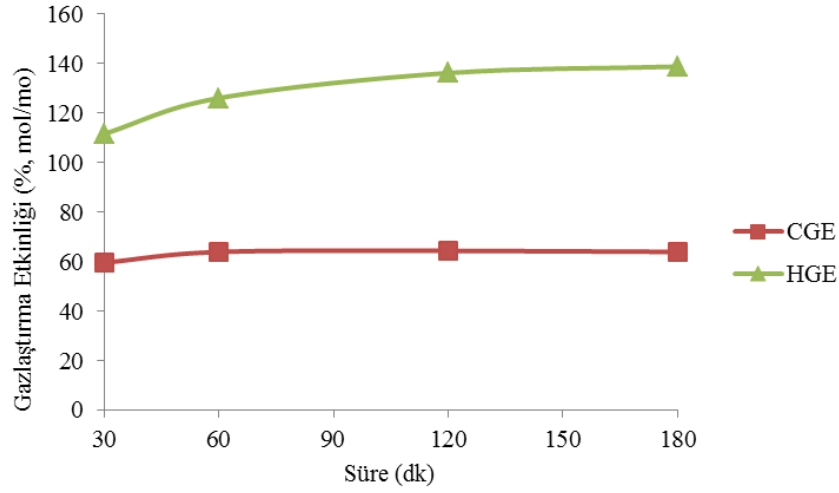
Süre (dk)	Bağıl oran (molce %)								Toplam gaz verimi (%)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	
30	53,75	3,32	0,75	38,84	0,09	2,74	0,1	0,41	95,37
60	54,53	4,79	0,14	38,02	0,05	2,08	0,09	0,3	102,84
120	54,75	7,32	0,65	34,94	0,09	1,74	0,1	0,41	99,84
180	53,23	9,42	0,2	33,56	0,03	3,02	0,07	0,47	93,51

Çizelge 6.18'deki değerler kullanılarak hesaplanan gaz bileşen miktarları ve gazlaştırma etkinliğinin reaksiyon süresine bağlı olarak değişimi sırasıyla, Şekil 6.23 ve Şekil 6.24'de verilmektedir.



Şekil 6.23. 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 K₂CO₃ oranında gaz bileşen miktarlarının reaksiyon süresi ile değişimi

Şekil 6.23'de görüldüğü gibi, 30 dk'da H₂ miktarı 25,7 mol/kg biyokütle iken, maksimum H₂ miktarına 60 dk'da ulaşılmış (28,9 mol/kg biyokütle) olup sürenin arttırılmasıyla kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. CH₄ miktarı süreye bağlı olarak artış göstermekte olup 30 dk'daki değeri 1,63 mol/kg biyokütle iken, 180. dakikadaki değeri %4,7 mol/kg biyokütle olarak belirlenmiştir.

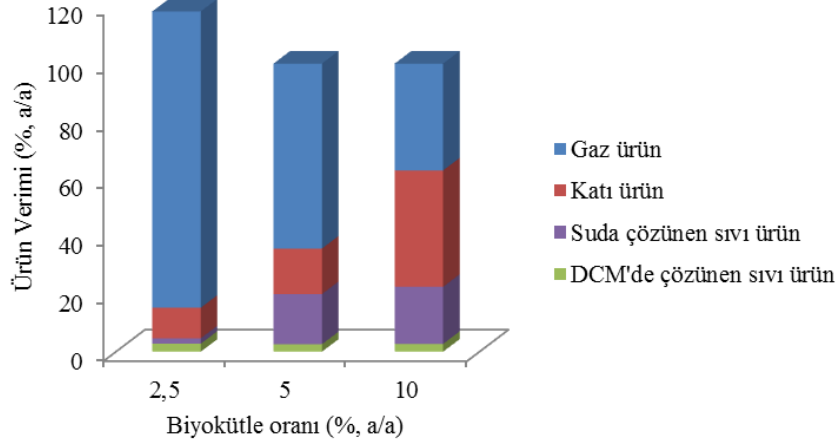


Şekil 6.24. 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %30 K₂CO₃ oranında gazlaştırma etkinliğinin reaksiyon süresi ile değişimi

30 dk reaksiyon süresindeki HGE %111,6 olup sürenin 120 dk'ya kadar artmasıyla %136,2 olmuş ve daha sonra neredeyse değişmemiştir. HGE'nin artmasındaki neden gaz karışımı içerisindeki CH₄'ün süreyle artmasından kaynaklanmaktadır. CGE, 60 dk'ya kadar artmış (%63,8), daha sonra sabit kalmıştır. Bunun nedeni, uzun reaksiyon sürelerinde CO₂'nin azalmasına karşın, CH₄ miktarındaki artışın gaz üründen çıkan karbon miktarını dengelemesinden kaynaklanmaktadır.

6.2.2.3 K₂CO₃ varlığında biyokütle oranının etkisi

Şekil 6.25'de gaz, sıvı ve katı ürün verimlerinin, Çizelge 6.19'da ise gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin biyokütle oranı ile değişimi verilmektedir.



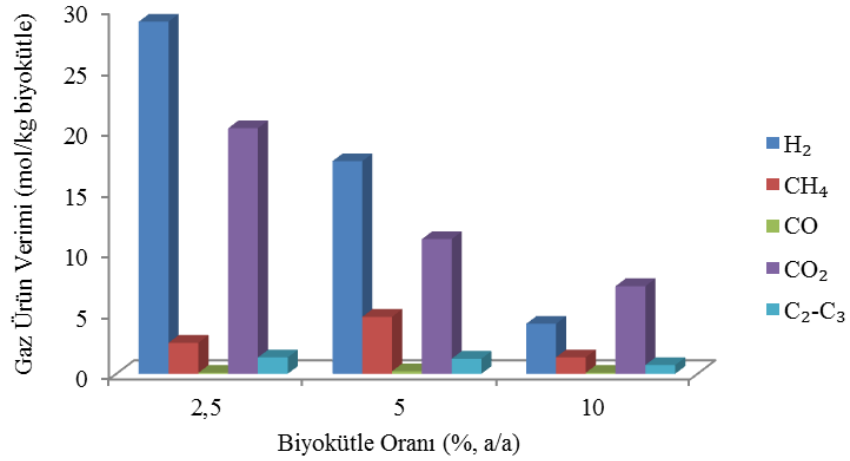
Şekil 6.25. 600°C, 60 dk ve %30 K₂CO₃ oranında ürün veriminin biyokütle oranıyla değişimi

Şekil 6.25’de görüldüğü gibi, %2,5 biyokütle oranındaki gaz ürün verimi %102,8 iken, %10 biyokütle oranında %37,1’e düşmüştür. Gaz ürün veriminin tersine, katı ürün verimi ise biyokütle oranının artmasıyla %10,6 değerinden %40,4’e yükselmiştir. %2,5 biyokütle oranında DCM’de çözünen ve suda çözünen sıvı ürün verimleri sırasıyla, %2,8 ve %1,9 gibi düşük değerlerdir.

Çizelge 6.19. 600°C, 60 dk ve %30 K₂CO₃ oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin biyokütle oranıyla değişimi

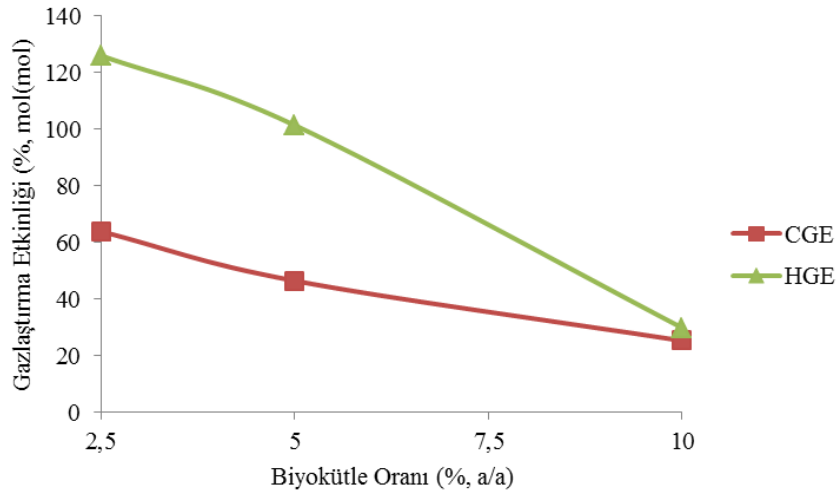
Biyokütle oranı (% a/a)	Bağıl oran (molce %)								Toplam gaz verimi (%)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	
2,5	54,53	4,79	0,14	38,02	0,05	2,08	0,09	0,3	102,84
5,0	50,41	13,5	0,6	31,92	0,07	2,86	0,09	0,55	64,20
10,0	30,51	10,04	0,6	53,52	0,03	4,82	0,04	0,44	37,08

Çizelge 6.19’deki değerler kullanılarak hesaplanan gaz bileşen miktarları ve gazlaştırma etkinliğinin biyokütle oranına bağlı olarak değişimi sırasıyla, Şekil 6.26 ve Şekil 6.27’de verilmektedir.



Şekil 6.26. 600°C, 60 dk ve %30 K₂CO₃ oranında gaz bileşen miktarlarının biyokütle oranıyla değişimi

Şekil 6.26'ya göre, %2,5 biyokütle oranında elde edilen H₂ miktarı 28,9 mol/kg biyokütle iken, %10 biyokütle oranında bu değer 4,1 mol/kg biyokütle'ye düşmüştür. Benzer şekilde CO₂ miktarı da biyokütle oranı ile azalmaktadır. CH₄ ve CO miktarları %5 biyokütle oranına kadar artış gösterip daha sonra azalmıştır.



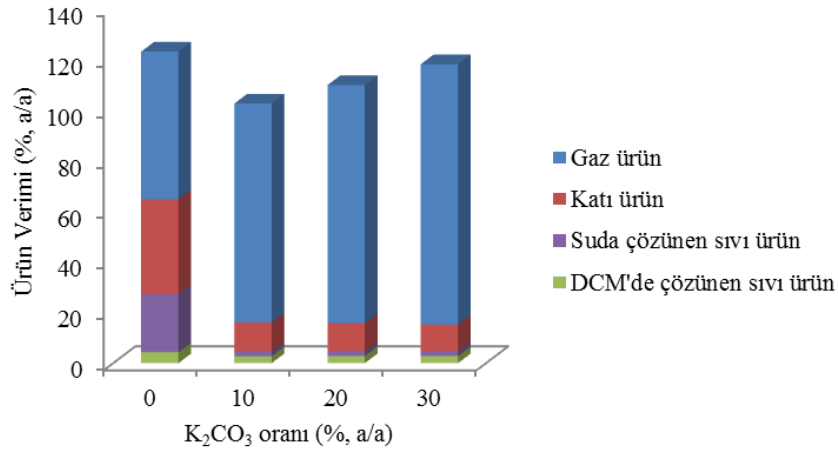
Şekil 6.27. 600°C, 60 dk ve %30 K₂CO₃ oranında gazlaştırma etkinliğinin biyokütle oranıyla değişimi

Şekil 6.27'ye göre, maksimum CGE ve HGE değerlerine (sırasıyla; %63,9 ve %126,1) %2,5 biyokütle oranında ulaşılmıştır. Artan biyokütle oranıyla her iki değer de hızlı bir düşüşe geçmiştir.

6.2.2.4 K₂CO₃ oranının etkisi

600°C'de, K₂CO₃ oranı %0-30, (a/a) değerleri arasında, 400°C'de ise %30-70, (a/a) arasında değiştirilmiştir.

Şekil 6.28'de ürün verimlerinin, Çizelge 6.20'de ise gaz bileşen molar oranlarının ve toplam gaz veriminin K₂CO₃ oranı ile değişimi verilmektedir.



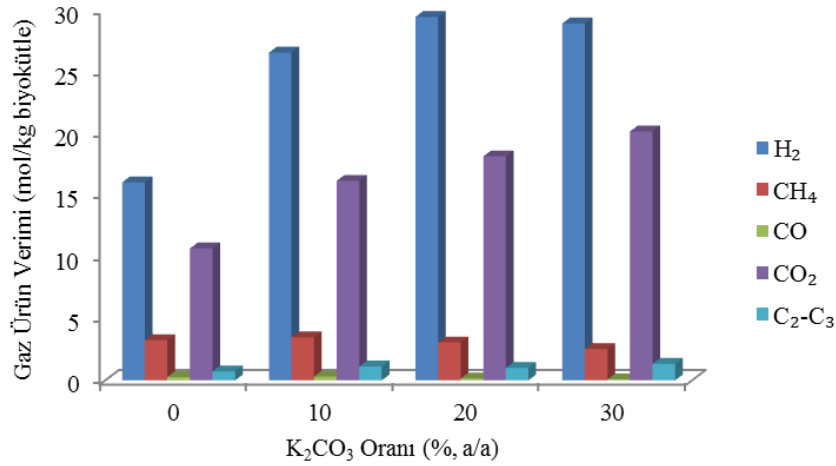
Şekil 6.28. 600°C, 60 dk ve %2,5 biyokütle oranında ürün veriminin K₂CO₃ oranıyla değişimi

Şekil 6.28'de görüldüğü gibi, katalizörsüz ortamdaki gaz ürün verimi %58,4 olup maksimum gaz ürün verimine (%102,8) %30 katalizör oranında ulaşılmıştır. %20 katalizör oranında elde edilen gaz ürün verimi ise %94,2 olarak belirlenmiş olup bu değer %30 oranındakine oldukça yakındır. Katalizörsüz ortamda katı ürün verimi oldukça yüksek (%37,4) olup katalizör ilavesiyle (%10) bu değer %11,4'e düşmüştür.

Çizelge 6.20. 600°C, 60 dk ve %2,5 biyokütle oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin K₂CO₃ oranıyla değişimi

K ₂ CO ₃ oranı (%, a/a)	Bağıl oran (molce %)							Toplam gaz verimi (%)	
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆		C ₃ H ₈
0	51,82	10,5	0,85	34,5	0,04	2,07	0,04	0,18	58,39
10	55,75	7,32	0,65	33,94	0,09	1,74	0,1	0,41	86,53
20	56,82	5,92	0,3	35,01	0,01	1,83	0,02	0,09	94,18
30	54,53	4,79	0,14	38,02	0,05	2,08	0,09	0,30	102,84

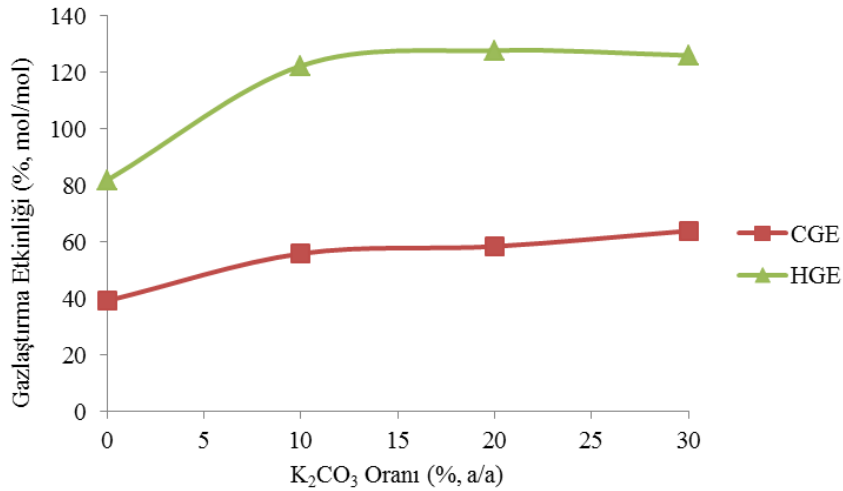
Çizelge 6.20'deki değerler kullanılarak hesaplanan gaz bileşen miktarları ve gazlaştırma etkinliğinin katalizör oranına bağlı olarak değişimi sırasıyla, Şekil 6.29 ve Şekil 6.30'da verilmektedir.



Şekil 6.29. 600°C, 60 dk ve %2,5 biyokütle oranında gaz bileşen miktarlarının K₂CO₃ oranıyla değişimi

Katalizörsüz yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen H₂ miktarı 16,0 mol/kg biyokütle olarak belirlenmiştir. %10 katalizör kullanılması ile belirlenen H₂ miktarı 26,5 mol/kg biyokütle olup katalizör ilavesiyle bu değer neredeyse 2 katına çıktığı görülmektedir. Katalizör oranının %20'ye artırılmasıyla H₂ miktarı 29,4 mol/kg biyokütle'ye artmış (Şekil 6.29) ve daha fazla katalizör ilavesiyle sabit kalmıştır. Sonuç olarak, K₂CO₃ katalizörü ile bu koşullardaki en uygun katalizör oranı %20'dir. Mohammadali ve ark. (2012)

yapmış oldukları çalışmada katalizör oranının (K_2CO_3 ile) gaz oluşumu üzerindeki etkisi incelenmiş ve katalizör oranının H_2 verimini arttırdığı, CH_4 oluşumunu ise etkilemediği sonucuna varmışlardır. Bunun nedeninin ise alkali katalizörün sadece SGYD reaksiyonunu katalizlediği, CH_4 oluşumunda ise etkisiz olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Ayrıca katalizörün (K_2CO_3) %66,7 (a/a) oranında kullanılması durumunda H_2 miktarının (5,8 mol H_2 /kg biyokütle) maksimum değere ulaştığını ve katalizör miktarındaki artışın verimi arttırmadığını belirtmişlerdir (Mohammadali ve ark. 2012). Guo ve ark. (2007) selülozun $500^\circ C$ 'deki süperkritik suda gazlaştırılmasında K_2CO_3 katalizörünü kullanmışlar ve en uygun katalizör oranını 0,2 g K_2CO_3 /g selüloz (%20, a/a) olarak belirlemişlerdir. Katalizör oranının bu değerden fazla kullanılmasının H_2 ve diğer gaz bileşenlerin miktarlarını değiştirmedeğini belirtmişlerdir. Bu koşulda elde ettikleri H_2 miktarı yaklaşık 15 mol/kg olup bu çalışmadaki benzer koşulda elde edilen H_2 miktarına (15,7 mol/kg biyokütle) oldukça yakındır (Guo ve ark. 2007).

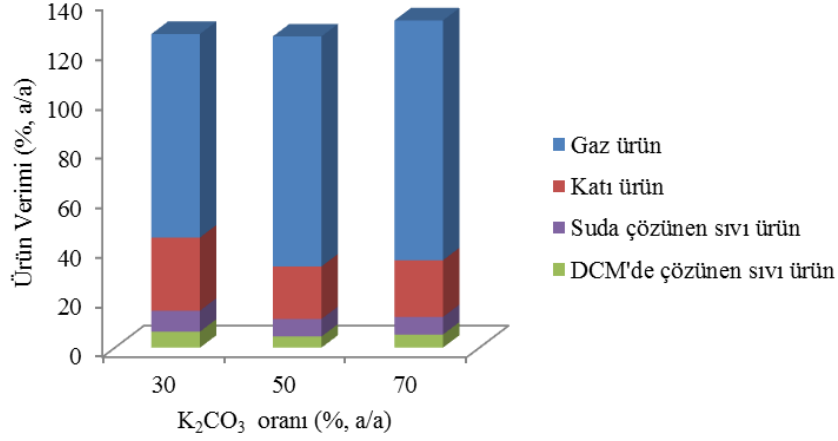


Şekil 6.30. $600^\circ C$, 60 dk ve %2,5 biyokütle oranında gazlaştırma etkinliğinin K_2CO_3 oranıyla değişimi

CGE değeri, K_2CO_3 oranıyla artış gösterip %30 oranında %63,9'a ulaşmaktadır. HGE ise %20 K_2CO_3 oranına kadar hızlı bir artış gösterip %127,8'e ulaşmakta ve daha fazla katalizör artışıyla hemen hemen sabit kalmaktadır.

Katalizörün reaksiyonun aktivasyon enerjisini ve buna bağlı olarak sıcaklığını düşürdüğü bilinmektedir. Yüksek sıcaklıklarda katalizör miktarının

etkisi, düşük sıcaklıklara göre daha az olduğundan katalizör oranının düşük sıcaklıkta (400°C) gaz üründeki bileşenlerin miktarına etkisi araştırılmıştır. Katalizör oranının ürün verimine etkisi Şekil 6.31’de, gaz üründeki bileşenlerin molar oranları ve toplam gaz verimine etkisi ise Çizelge 6.21’de verilmektedir.



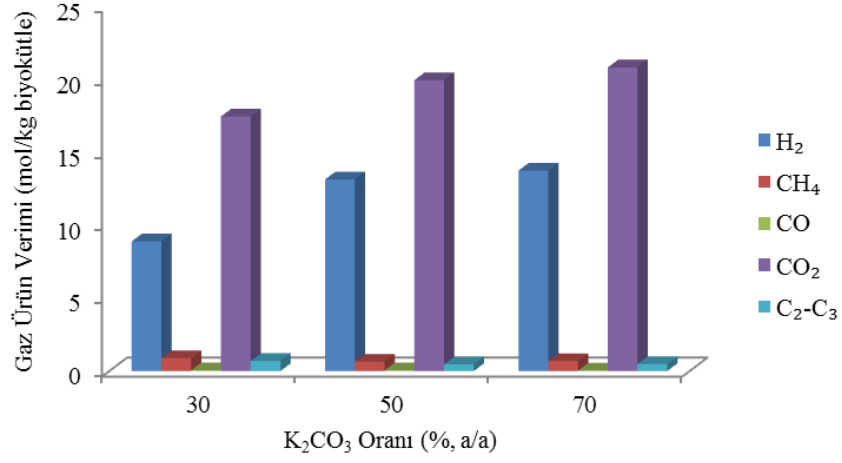
Şekil 6.31. 400°C, 60 dk ve %2,5 biyokütle oranında K₂CO₃ oranının ürün verimine etkisi

Şekil 6.31’de görüldüğü gibi, katalizör oranının artırılmasıyla gaz ürün verimi %82,4’den %93,1’e artarken, katı ürün verimi ise %29,6’dan %21,3’e düşmüştür. Gazlaştırma sürecinde gaz ürün veriminin artırılması, katı ürün veriminin azaltılması için sıcaklığın artırılması veya ortamda uygun miktarda bir katalizörün varlığının olması gerektiği belirtilmektedir (Byrd ve ark. 2007).

Çizelge 6.21. 400°C, 60 dk ve %2,5 biyokütle oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin K₂CO₃ oranıyla değişimi

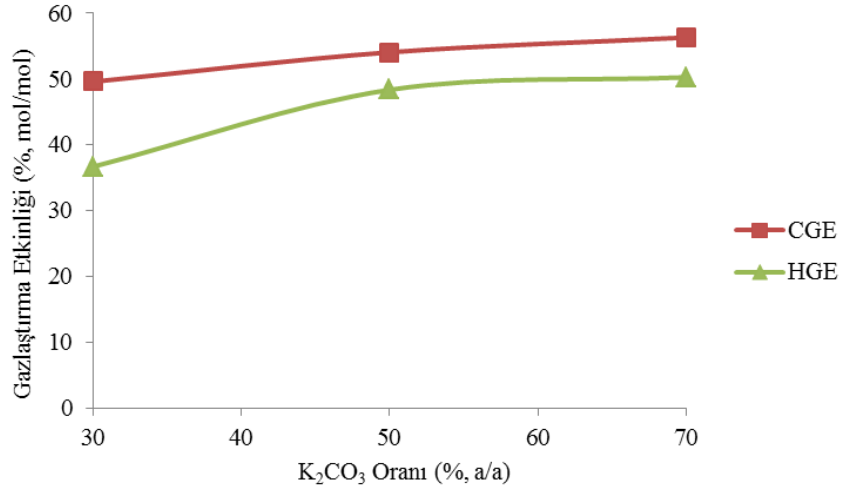
K ₂ CO ₃ oranı (%, a/a)	Bağıl oran (molce %)								Toplam gaz verimi (%)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	
30	31,80	3,13	0,20	62,42	0,20	1,64	0,27	0,34	82,39
50	38,38	1,88	0,14	58,27	0,19	0,66	0,22	0,26	93,12
70	38,45	1,91	0,08	58,25	0,23	0,62	0,21	0,25	97,10

Çizelge 6.21’deki değerler kullanılarak hesaplanan gaz bileşen miktarları ve gazlaştırma etkinliğinin katalizör oranına bağlı olarak değişimi sırasıyla, Şekil 6.32 ve Şekil 6.33’de verilmektedir.



Şekil 6.32. 400°C, 60 dk ve %2,5 biyokütle oranında gaz bileşen miktarlarının K₂CO₃ oranıyla değişimi

Şekil 6.32’de görüldüğü gibi, düşük sıcaklıkta (400°C) katalizör oranı %30’dan %50’ye arttırıldığında H₂ miktarı 8,9 mol/kg biyokütle’den 13,1 mol/kg biyokütle’ye yükselmiştir. Katalizör oranının artmasıyla gaz karışımı içerisindeki CO miktarının azalması K₂CO₃ katalizörünün su-gaz yer değiştirme reaksiyonunu hızlandırdığının bir göstergesidir. Düşük sıcaklıkta katalizör oranının H₂ miktarına etkisi yüksek sıcaklıklara kıyasla oldukça fazladır. Çünkü yüksek sıcaklıkta yüksek reaksiyon hızından dolayı kinetik etkiler ön plana çıkmakta ve katalizör oranının etkisi azalmaktadır. 600°C’de en uygun katalizör oranı %20 iken ve katalizör oranının daha fazla arttırılması H₂ miktarını etkilemezken, 400°C’de katalizör oranının %50’ye kadar arttırılması H₂ verimini kayda değer miktarda arttırmıştır. Uygun bir katalizör ve miktarının reaksiyon sıcaklığını düşürdüğü bilinmektedir. 400°C’de %50 katalizör oranıyla elde edilen H₂ miktarı (13,1 mol/kg biyokütle), 500°C’de %30 katalizör oranıyla elde edilen H₂ miktarına (15,7 mol/kg biyokütle) çok yakındır. Dolayısıyla katalizör oranının arttırılması reaksiyon sıcaklığını neredeyse 100°C düşürmüştür.



Şekil 6.33. 400°C, 60 dk ve %2,5 biyokütle oranında gazlaştırma etkinliğinin K₂CO₃ oranıyla değişimi

Şekil 6.33'de görüldüğü gibi, kataliz oranının %30'dan %50'ye artırılmasıyla CGE ve HGE sırasıyla, %54,1 ve %52,3'den, %56,3 ve %54,6 değerine yükselmiştir.

6.2.2.5 K₂CO₃ varlığında elde edilen sıvı ürünün analizi

K₂CO₃ katalizörü varlığında elde edilen suda ve DCM'de çözüne sıvı ürün bileşiminin reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi incelenmiş olup sonuçlar bu bölümde verilmektedir.

- **Suda çözünen sıvı ürün:**

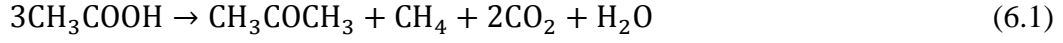
Çizelge 6.22'de sulu fazın bileşiminin sıcaklıkla değişimi verilmektedir.

Çizelge 6.22. Suda çözünen sıvı ürün bileşimine sıcaklığın etkisi (süre: 60 dk, biyokütle oranı: %2,5, K₂CO₃ oranı: %30)

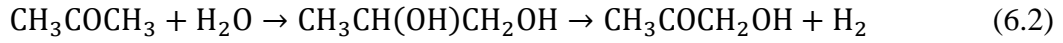
Fonksiyonel Grup	Bileşen	Bağıl oran (%)		
		400°C	500°C	600°C
Keton	2-Butanon	-	17,92	11,56
	1-Hidroksi 2-propanon	-	55,28	60,38
	2,3-Dimetil 2-siklopenten-1-on	21,94	-	-
	Toplam	21,94	73,2	61,94
Organik asit	Asetik asit	22,33	17,94	10,7
	Propanoik asit	-	-	7,97
	Toplam	22,33	17,94	18,67
Fenol	Fenol	36,13	8,86	6,10
	4-Metil fenol (p-kresol)	12,47	-	-
	3-Metil fenol (m-kresol)	7,13	-	-
	Toplam	55,73	8,86	6,10
GENEL TOPLAM		100,00	100,00	96,71

Çizelge 6.22’de görüldüğü gibi, 400°C’deki temel bileşen fenoller iken (%55,73), 600°C’de fenolik bileşenlerin oranı %6,10’a azalmıştır. Benzer sonuç Madenoğlu ve ark. tarafından glikozun K₂CO₃ katalizörü varlığında gazlaştırılmasında elde edilmiştir (Madenoglu ve ark. 2013). Reaksiyon ortamındaki fenolün varlığı gaz kompozisyonunu da etkilemektedir. Weiss-Hortala ve arkadaşları, fenolün serbest radikal reaksiyonlarını baskılayarak, H₂ verimi ve toplam gaz miktarının azalmasına neden olduğunu belirtmişlerdir (Weiss-Hortala ve ark. 2010). Fenollerin ortamda bulunan diğer ara ürünlere göre yavaş bozunduğu ancak uygun bir katalizör varlığında tamamen gazlaştırılabileceği belirtilmektedir (Sınağ ve ark. 2004). Oluşan fenoller çoğunlukla ligninin bozunması ve selülozun hidrolizi ile oluşan fruktozun dönüşümü ile oluşmaktadır. Sonuç olarak, gaz oluşum reaksiyonları fenollerin öncelikle düşük molekül ağırlıklı ürünler olan alkol, organik asit, aldehit ve ketonlara dönüşümü, daha sonra da bu bileşenlerin dekarbonilasyon ve dekarboksilasyon reaksiyonları ile gaz ürünlere (H₂, CO₂, CH₄, CO) dönüşümü şeklinde gerçekleşmektedir (Resende 2009).

Çizelgede görüldüğü gibi, asetik asit oranı reaksiyon sıcaklığıyla azalırken, 1-hidroksi 2-propanon oranı artmaktadır. Literatürde, asetik asidin alkali bir katalizör ve su varlığında aşağıdaki reaksiyon eşitliğine göre aseton, CH₄, CO₂ ve H₂O'ya dönüştüğü belirtilmektedir (Watanabe 2001).



Suda çözünen sıvı ürün içerisinde aseton varlığı tespit edilmediğinden oluşan asetonun ortamdaki fazla su ile reaksiyona girerek, 1-hidroksi 2-propanon'a dönüştüğü düşünülmektedir.



Asetik asidin 1-hidroksi 2-propanona dönüşmesi sırasında 1 mol H₂ açığa çıktığından ortamdaki H₂ miktarı artmaktadır.

- **DCM'de çözünen sıvı ürün:**

Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen DCM'de çözünen sıvı ürünün bileşimi Çizelge 6.23'de verilmektedir.

Çizelge 6.23. DCM’de çözünen sıvı ürün bileşimine sıcaklığın etkisi (süre: 60 dk, biyokütle oranı: %2,5, K₂CO₃ oranı: %30)

Fonksiyonel Grup	Bileşen	Bağıl oran (%)		
		400°C	500°C	600°C
Fenol	Fenol	5,29	5,8	1,35
	2-Metil fenol (o-kresol)	7,18	4,32	2,69
	3-Metil fenol (m-kresol)	-	-	5,50
	4-Metil fenol (p-kresol)	9,81	16,20	-
	2-Etil fenol	1,47	0,92	-
	3-Etil fenol	4,38	15,12	5,83
	4-Etil fenol	2,04	-	1,09
	2,5-Dimetil fenol	-	5,11	-
	2,3-Dimetil fenol	-	1,59	-
	3,4-Dimetil fenol	2,88	2,79	2,00
	2,4-Dimetil fenol	6,84	1,36	5,64
	3-Etil-5-metil fenol	2,40	0,91	4,35
	2,3,5-Trimetil fenol	-	-	1,06
	3,4,5-Trimetil fenol	-	0,83	-
	2,4,6-Trimetil fenol	-	1,10	-
	3,5-Dietil fenol	-	1,14	-
	2,6-Dimetoksi fenol	-	-	5,10
Toplam	39,89	57,19	34,61	
Keton	28-Norolean-17-en-3-on	1,51	-	-
	2-Metil 2-siklopenten-1-on	0,14	0,13	-
	3-Metil 2-siklopenten-1-on	1,52	0,37	-
	2,3-Dimetil 2-siklopenten-1-on	10,41	-	-
	2,3,4-Trimetil 2-siklopenten-1-on	6,28	-	-
	3,4,4-Trimetil 2-siklopenten-1-on	8,39	-	-
	2,3,4,5-Tetra metil 2-siklopenten-1-on	1,77	-	-
	2-Propil 2-sikloheksen-1-on	1,46	-	-
	4,6-Dimetil-2 (3H)-pirimidinon	2,07	-	-
	2,3-Dihidro 1H-inden-1-on	2,53	2,23	-
	Matridin-15-on	-	1,05	-
Toplam	36,08	3,78	-	
PAH	Fluoren	1,57	3,6	9,01
	Fenantren	-	2,57	2,48
	Fluoranten	-	0,89	4,01
	Piren	-	1,67	7,33
	Antrasen	1,20	-	12,32
	Naftalen	3,90	2,29	-
	11H-Benzofluoren	-	-	1,30
	Trifenilen	-	-	2,01
	Asenafen	-	1,25	2,57
	Bifenil	-	-	1,57
	Kinolin	1,50	3,61	4,31
	Toplam	8,17	15,88	46,91

Çizelge 6.23. (Devam) DCM’de çözünen sıvı ürün bileşimine sıcaklığın etkisi (süre: 60 dk, biyokütle oranı: %2,5, K₂CO₃ oranı: %30)

Fonksiyonel Grup	Bileşen	Bağlı oran (%)		
		400°C	500°C	600°C
Benzen	1,1-Oksibis, 4-fenoksi benzen	-	0,35	-
	2-Etil-4-metoksi benzen	-	-	1,48
	1-Etil-4-metoksi benzen	1,71	-	-
	Toplam	1,71	0,35	1,48
HAH	2,3 Dihidro 1H-İnden-5-ol	-	2,81	2,40
	İndol	3,03	3,68	5,70
	5-Metil 1H-İndol	-	2,94	1,21
	Toplam	3,03	9,43	9,31
Amin	Piridin	0,16	1,50	2,65
	Anilin	-	-	0,05
	Toplam	0,16	1,50	2,70
GENEL TOPLAM		89,04	87,78	95,01

Sıcaklığın artmasına bağlı olarak PAH’ların oranının %8,17’den %46,91’e arttığı, ketonların oranının da %36,08’den %0’a azaldığı görülmektedir (Çizelge 6.23). Düşük sıcaklıklarda, düz zincirli bileşen miktarının fazla olduğu bir ürün karışımı elde edilirken, yüksek sıcaklıklarda aromatikler temel bileşen durumuna geçmiştir.

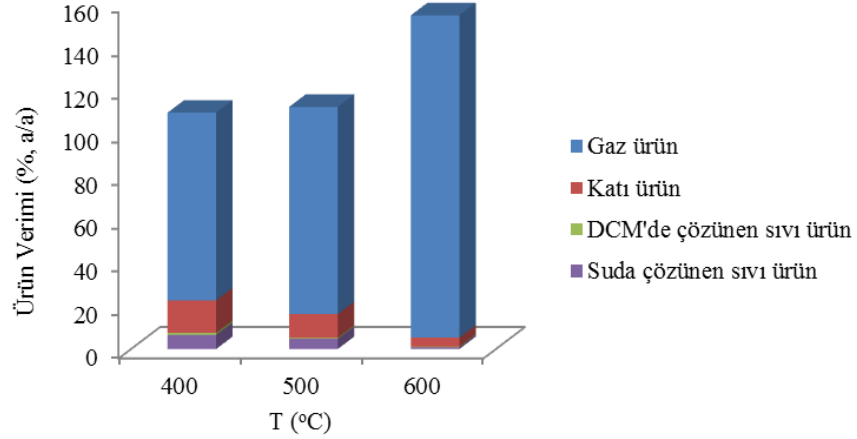
6.2.3. Ru/C Katalizörü Varlığında Gazlaştırma Sonuçları

Bu bölümde, Ru/C katalizörü varlığında gerçekleştirilen deneysel çalışmaların sonuçları verilmektedir. Bu kapsamda, sabit basınçta (25 MPa); reaksiyon sıcaklığı (400-600°C), reaksiyon süresi (0-60 dk), biyokütle oranı (%2,5-10 (a/a)) ve katalizör oranının (%0-40 (a/a)) gazlaştırma ve gaz ürünlerin miktarına etkisi araştırılmıştır. Ayrıca sıvı ürün bileşiminin reaksiyon sıcaklığıyla değişimi belirlenmiştir. Ru/C ve reaksiyon sonucunda elde edilen katının XRD ve SEM analizleri sonucunda kristal yapısı ve yüzey görünümü incelenmiştir.

BET analizi sonucunda Ru/C’un yüzey alanı 810,7 m²/g olarak belirlenmiştir.

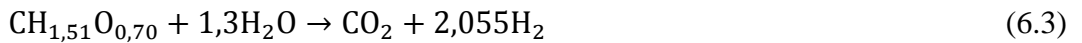
6.2.3.1 Ru/C varlığında sıcaklığın etkisi

Gaz, sıvı ve katı ürün veriminin reaksiyon sıcaklığıyla değişimi Şekil 6.34'de verilmektedir.



Şekil 6.34. 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %40 Ru/C oranında ürün veriminin sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.34'de görüldüğü gibi, gaz ürün verimi sıcaklıkla artmakta, katı ürün verimi ise azalmaktadır. 400°C'deki gaz ve katı ürün verimleri sırasıyla, %86,8 ve %15,0 iken; 600°C'de bu değerler %149,0 ve %4,2 olarak belirlenmiştir. Gaz ürün veriminin %100'ün üzerinde bir değerde olmasının nedeni, sudan gelen hidrojen katkısının yüksek olmasına rağmen ne kadarının reaksiyona iştirak ettiği tam olarak bilinemediğinden hesaplamalara katılmamasındandır. Aşağıda eşitliği verilen meyve posasının buhar reforming reaksiyonuna göre, elde edilebilecek maksimum H₂ miktarı 83 mol/kg meyve posası'dır. Yalnızca meyve posasından (kuru bazda) elde edilebilecek maksimum H₂ miktarı ise 15,1 mol/kg meyve posası'dır. Burada suyun H₂'e katkısı açıkça görülmektedir.



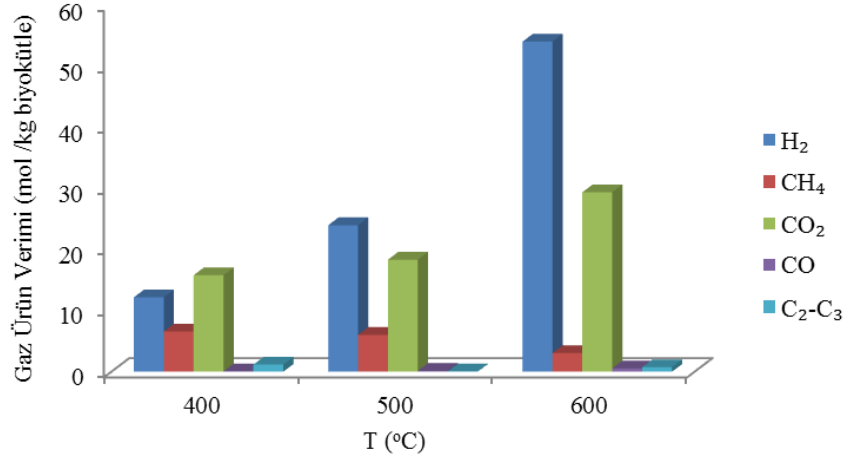
400°C'de DCM'de çözünen ve suda çözünen ürün verimleri sırasıyla %0,96 ve %6,5 iken; 600°C'deki değerleri sırasıyla %0,3 ve %0,8 gibi çok düşük

değerlerdir. 600°C’de sulu fazın görünümünün şeffaf olması suda çözünenlerin miktarının az olduğunun bir göstergesi olup suda çözünen bileşenlerin neredeyse tamamının gaz ürüne dönüştüğü sonucuna varılabilir. Gaz üründeki bileşenlerin molar oranları ve toplam gaz veriminin sıcaklıkla değişimi Çizelge 6.24’de verilmektedir.

Çizelge 6.24. 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %40 Ru/C oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık (°C)	Bağıl oran (molce %)							Toplam gaz verimi (%)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	
400	34,05	18,39	0,14	44,17	2,34	0,01	0,90	86,80
500	49,39	12,42	0,28	37,76	0,11	0,01	0,03	95,81
600	61,56	3,49	0,62	33,47	0,70	0,01	0,15	149,02

Çizelge 6.24’deki değerler kullanılarak hesaplanan gaz bileşen miktarları ve gazlaştırma etkinliğinin sıcaklıkla değişimi sırasıyla, Şekil 6.35 ve Şekil 6.36’da verilmektedir.



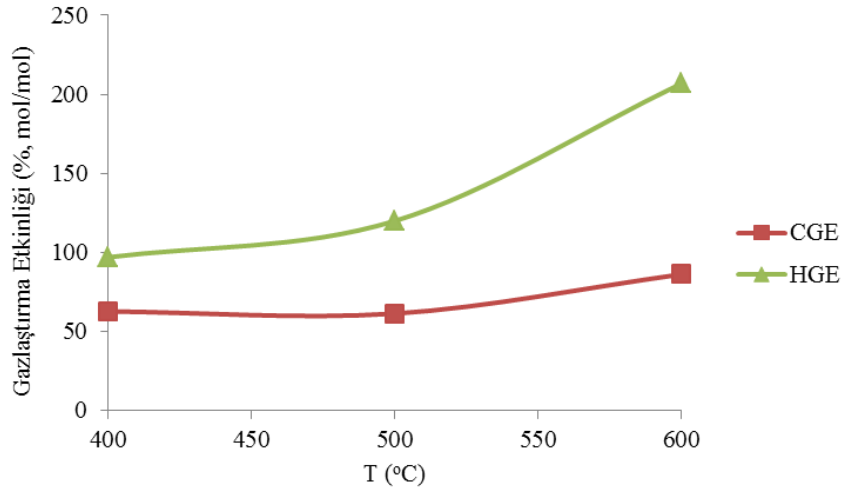
Şekil 6.35. 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %40 Ru/C oranında gaz bileşen miktarlarının sıcaklıkla değişimi

1 kg meyve posasından elde edilen H₂ miktarı 400°C’de 12,2 mol/kg biyokütle iken, 600°C’de 54,1 mol/kg biyokütle olup H₂ miktarı sıcaklıkla yaklaşık 4,5 kat artış göstermiştir (Şekil 6.35). CH₄ miktarı sıcaklığa bağlı olarak

azalmakta ve 400°C’de 6,6 mol/kg iken, 600°C’de 3,1 mol/kg biyokütle değerine düşmüştür. Ru/C katalizörü oldukça aktif bir katalizör olup diğer katalizörlere kıyasla düşük sıcaklıklarda da SKSG’deki ürün verimi yüksektir. CO₂’in miktarı ortamda herhangi bir CO₂ tutucu maddenin bulunmaması nedeniyle H₂ ile birlikte artış göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda (400°C) dekarboksilasyon reaksiyonlarının daha baskın olmasından dolayı CO₂ temel ürün olup, yüksek sıcaklıklarda süpekritik suyun daha güçlü bir oksitleyici durumuna gelmesinden dolayı serbest radikal reaksiyonları baskın olmakta ve H₂ temel bileşen durumuna gelmektedir (Chakinala ve ark. 2010).

Ru/C katalizörünün yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlarda, glikoz monomerlerindeki C-C bağları kırılarak CO ve H₂ oluşumu gerçekleşir. Oluşan CO, fazla su ile reaksiyona girerek CO₂ ve H₂ oluşturur. SGYD reaksiyonu katalizör yüzeyinde devam eder ancak metal yüzeyin aktivitesinin yüksek olmasından dolayı oluşan CO₂ ve CO’ın hidrojenasyonu ile CH₄’e dönüşüm oranı da yüksektir. Bunun yanı sıra, metal yüzeyi, CH₄’ın oluşumunu sağlayan C-O bağlarının kırılmasında da oldukça aktiftir. Bundan dolayı, 400°C’deki CH₄ miktarı diğer alkali katalizörler (KOH ve K₂CO₃) ile elde edilen CH₄ miktarından yüksektir (Cortright ve ark. 2002). Sıcaklığın artışına bağlı olarak CH₄ miktarının azalmasının nedeni, metan oluşumuna katkı sağlayan reaksiyonlar için artan sıcaklıkla CH₄ miktarını azaltacak yönde dengeye gelmelerinden kaynaklanmaktadır. Ru/C oldukça aktif bir katalizör olduğundan denge durumuna çabuk ulaşılmaktadır.

Ru/C ile daha önceden yapılan çalışmalarda kullanılan en yüksek sıcaklık 500°C’dir. Bu sıcaklıkta, H₂ ve CH₄ miktarları daha önce yapılan çalışmada sırasıyla 20 mol/kg selüloz ve 10 mol/kg selüloz olarak belirlenmiştir (Hao ve ark. 2005). Bu çalışmada 500°C’deki verimler ise, 24 mol H₂/kg meyve posası ve 6 mol CH₄/kg meyve posası olarak belirlenmiştir. Meyve posasının kimyasal bileşenlerinden biri selüloz olduğu göz önünde bulundurularak kıyaslama yapılacak olursa sonuçların birbirine yakın olduğu, aradaki farkın ise biyokütle ve deneysel koşul farklılığından kaynaklandığı söylenebilir.

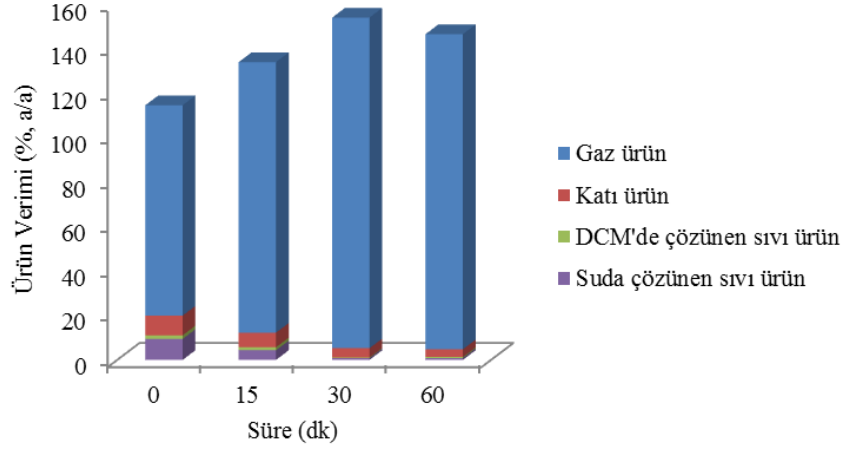


Şekil 6.36. 30 dk, %2,5 biyokütle oranı ve %40 Ru/C oranında gazlaştırma etkinliğinin sıcaklıkla değişimi

CGE ve HGE sıcaklıkla artmakta olup (Şekil 6.36). 400°C'deki değerleri sırasıyla %62,8 ve %97,0 iken; 600°C'de %86,3 ve %206,9 olarak belirlenmiştir. Hao ve arkadaşları 500°C'de Ru/C varlığında selülozun gazlaştırılması sonucunda CGE'yi %61 olarak belirlemiş olup bu çalışma sonucunda elde edilen sonuçlarla (500°C'de CGE ve %61,4) uyum göstermektedir (Hao ve ark. 2005).

6.2.3.2 Ru/C varlığında sürenin etkisi

Ru/C katalizörü varlığında gerçekleştirilen çalışmalarda reaksiyon süresi literatür çalışmalarına bağlı olarak 0-60 dk aralığında değiştirilmiştir. Reaksiyon süreleri, reaktantların sisteme beslenip istenilen reaksiyon sıcaklığına ulaşmasından sonra başlatılmış ve sıfırıncı dakika istenilen sıcaklığa ulaşılan andaki süredir. Gaz, sıvı ve katı ürün verimlerinin reaksiyon süresiyle değişimi Şekil 6.37'de verilmektedir.



Şekil 6.37. 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %40 Ru/C oranında ürün veriminin süreyle değişimi

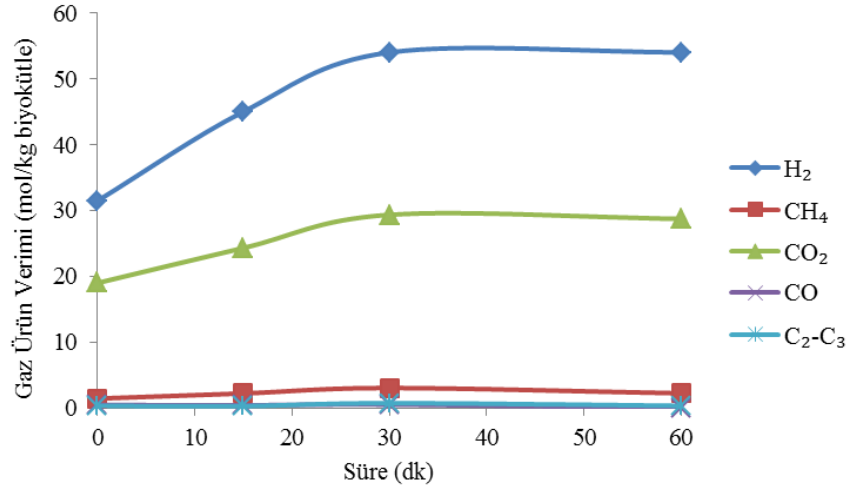
Şekil 6.37’de görüldüğü gibi, reaksiyonun sıfırıncı dakikasındaki gaz ürün verimi %77,0 iken, reaksiyon süresiyle gaz ürün verimi artarak maksimum değerine 30 dk’da ulaşmış (%149,0) olup bu süreden sonra değişmemiştir. 0 dk’daki DCM’de çözünen sıvı ürün ve katı ürün verimleri sırasıyla %1,6 ve %8,9 iken, süreye bağlı olarak azalan verimleri 30 dk reaksiyon süresinde sırasıyla, %0,29 ve %4,2 olarak belirlenmiş olup bu değerlerin alkali katalizörlerle elde edilen verimlere göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin süreyle değişimi Çizelge 6.25’de verilmektedir.

Çizelge 6.25. 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %40 Ru/C oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin süreyle değişimi

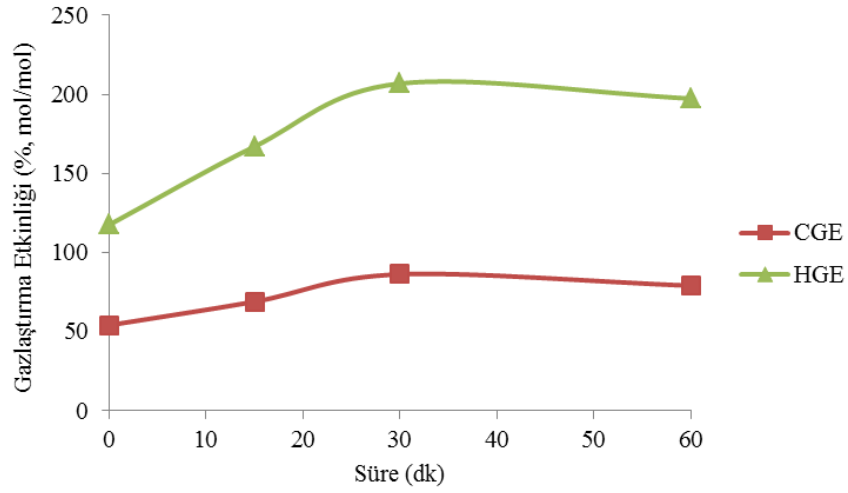
Süre (dk)	Bağıl oran (molce %)							Toplam gaz verimi (%)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	
0	59,65	2,76	0,90	36,02	0,53	0,01	0,12	94,83
15	62,23	3,10	0,60	33,63	0,42	0,01	0,02	121,94
30	61,56	3,49	0,62	33,47	0,70	0,01	0,15	149,02
60	63,28	2,65	0,00	33,65	0,41	0,00	0,01	142,06

Çizelge 6.25'deki değerler kullanılarak hesaplanan gaz bileşen miktarları ve gazlaştırma etkinliğinin süreye bağlı olarak değişimi sırasıyla, Şekil 6.38 ve Şekil 6.39'da verilmektedir.



Şekil 6.38. 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %40 Ru/C oranında gaz bileşen miktarlarının reaksiyon süresiyle değişimi

Reaksiyon süresinin 0 dk'dan 15 dk'ya arttırılmasıyla gaz karışımı içerisindeki H₂ oranı %59,65'den %62,23'e yükselmiş ve bu değerden sonra sürenin arttırılmasıyla sabit kalmıştır (Çizelge 6.25). Bu değerler arasındaki fark oldukça düşük görünmesine karşın, gaz hacmi 30 dk'ya kadar artış gösterdiğinden elde edilen H₂ miktarı 31,5 mol/kg biyokütle (0 dk) değerinden 54,1 mol/kg biyokütle (30 dk) değerine yükselmiştir (Şekil 6.38). Bu süreden sonra sistem dengeye geldiğinden H₂ miktarı sabit kalmıştır. CO₂ miktarı da reaksiyon süresiyle artmakta olup 30 dk'dan sonra değişmemiştir. CO miktarı, 60 dk'lık reaksiyon süresinde sıfır olup bu koşulda tamamı su-gaz yer değiştirme reaksiyonuyla H₂ ve CO₂'ye dönüşmüştür.

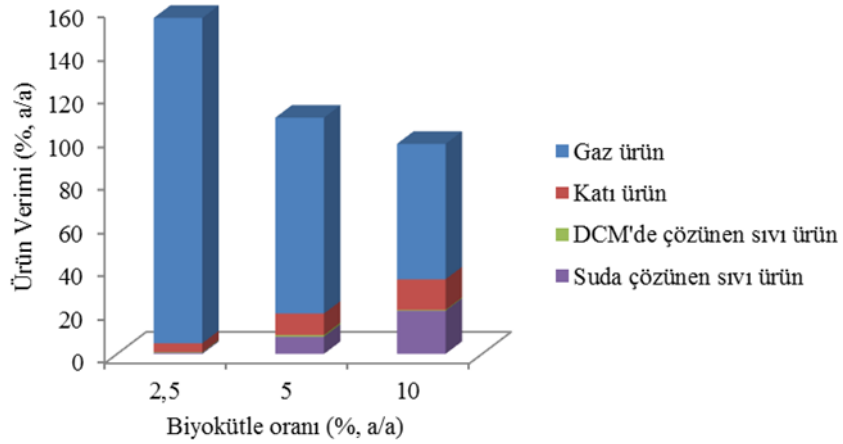


Şekil 6.39. 600°C, %2,5 biyokütle oranı ve %40 Ru/C oranında gazlaştırma etkinliğinin reaksiyon süresiyle değişimi

Sıfırıncı dakikadaki CGE ve HGE değerleri sırasıyla %54,1 ve %117,5 olarak belirlenmiştir. Her iki değer de 30 dk reaksiyon süresine kadar artıp (sırasıyla %86,3; %206,9) sonra sabit kalmıştır.

6.2.3.3 Ru/C varlığında biyokütle oranının etkisi

Gaz, sıvı ve katı ürün verimlerinin biyokütle oranına bağlı olarak değişimi Şekil 6.40'da verilmektedir.



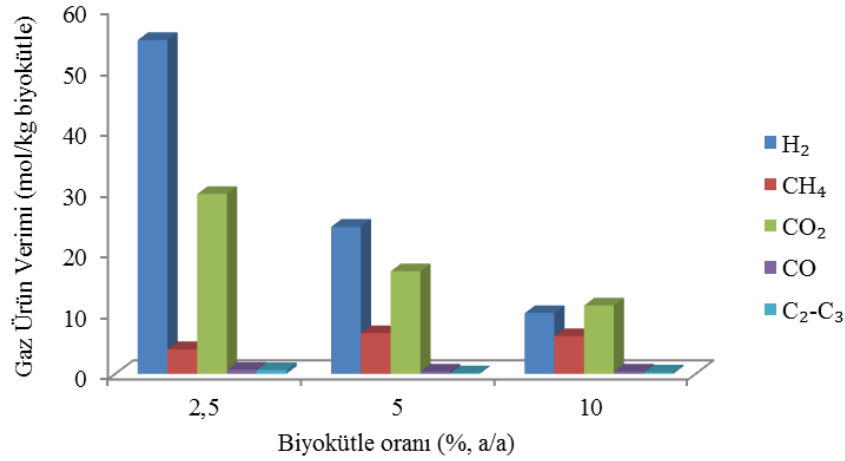
Şekil 6.40. 600°C, 30 dk ve %40 Ru/C oranında ürün veriminin biyokütle oranıyla değişimi

Şekil 6.40’da görüldüğü gibi, artan biyokütle oranına bağlı olarak gaz ürün verimi azalmıştır. Biyokütle oranı arttığında, biyokütlenin belli bir kısmı reaktör duvarında birikerek doğrudan yoğun fazlara (katran ve çar) dönüşmekte ve gaz ürün verimi azalmaktadır (Resende 2009). %2,5 biyokütle oranındaki gaz ve katı ürün verimleri sırasıyla %150,8 ve %4,2 olarak belirlenmiş olup biyokütle oranının %10’a artışıyla gaz ürün veriminde anlamlı bir düşük gözlenirken (%62,8) katı ürün veriminde de artış gözlenmiştir (%14,2). Suda çözünen ürün verimi %2,5 biyokütle oranında %0,5 gibi çok düşük bir değerken, biyokütle oranının %10’a artışıyla %20’ye yükselmiştir. Suda çözünen bileşen miktarının yüksek bir değerde olması gaz ürün veriminin düşük olmasının nedenidir.

Gaz bileşen oranı ve toplam gaz veriminin biyokütle oranıyla değişimi Çizelge 6.26’da, Çizelge 6.26’daki değerlerin kullanılmasıyla elde edilen gaz bileşen miktarları ve gazlaştırma etkinliğinin değişimi ise sırasıyla, Şekil 6.41 ve Şekil 6.42’de verilmektedir.

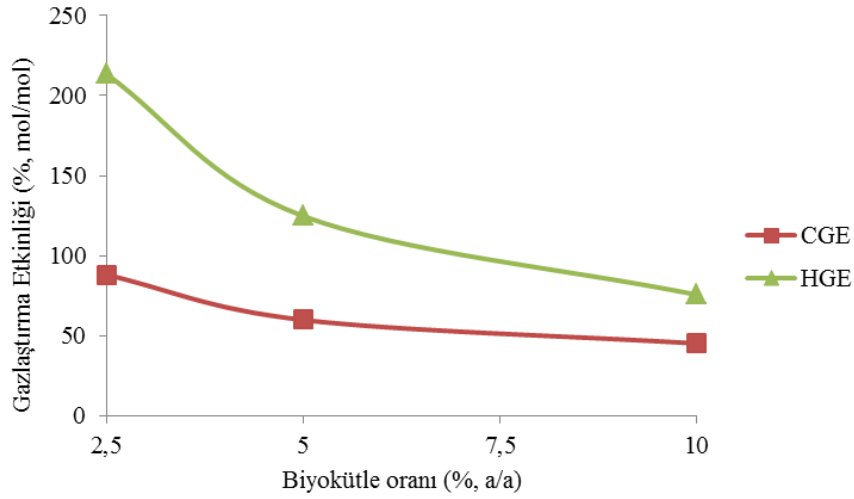
Çizelge 6.26. 600°C, 30 dk ve %30 Ru/C oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin biyokütle oranıyla değişimi

Biyokütle oranı (%, a/a)	Bağlı oran (molce %)							Toplam gaz verimi (%)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	
2,5	61,16	4,49	0,72	32,93	0,53	0,02	0,07	150,83
5,0	50,18	13,88	0,77	34,99	0,13	0,01	0,04	90,84
10,0	35,65	22,16	1,24	40,22	0,40	0,02	0,23	62,80



Şekil 6.41. 600°C, 30 dk ve %30 Ru/C oranında gaz bileşen miktarlarının biyokütle oranıyla değişimi

H₂ ve CO₂ miktarları artan biyokütle oranı ile azalmakta, CO ise artmaktadır. %2,5 ile elde edilen H₂ miktarı 54,8 mol H₂/kg biyokütle, %5 ile elde edilen 24,1 mol/kg biyokütle ve %10 elde edilen ise 9,9 mol/kg biyokütle olarak belirlenmiştir. Biyokütle oranının %10'dan %2,5'e azalmasıyla H₂ miktarının 5,5 kat arttığı görülmektedir. Yüksek biyokütle oranının su-gaz yer değiştirme reaksiyonunun hızını azalttığı bilinmektedir. Ayrıca, biyokütle oranının artmasıyla gerçekleşen kısmi oksidasyon reaksiyonları CO oranının artmasını sağlamakta, CO₂ ve CO'nun metanasyon reaksiyonlarını, doymun olmayan organik ara ürünlerin hidrojenasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarını hızlandırmaktadır (Williams ve Onwudili 2005). Su-gaz yer değiştirme reaksiyonunda 1 mol H₂ ve 1 mol CO₂ oluşumu için 1 mol su gerekmektedir ve termodinamik olarak ortamdaki fazla su, H₂ ve CO₂ oluşumuna seçicilik tanımaktadır. Bundan dolayı düşük biyokütle oranında CO miktarı da düşüktür. Süperkritik su ile gazlaştırmada yüksek biyokütle oranının kullanımı ekonomik açıdan önemli bir parametredir. Çünkü ortamda bulunan suyun miktarı arttıkça (biyokütle oranı azaldıkça), suyun yüksek sıcaklıklara ısıtılması için sisteme verilmesi gereken enerji miktarı da artacaktır. Bundan dolayı biyokütle oranının optimum bir değerde kullanılması gerekmektedir (Kruse 2008).

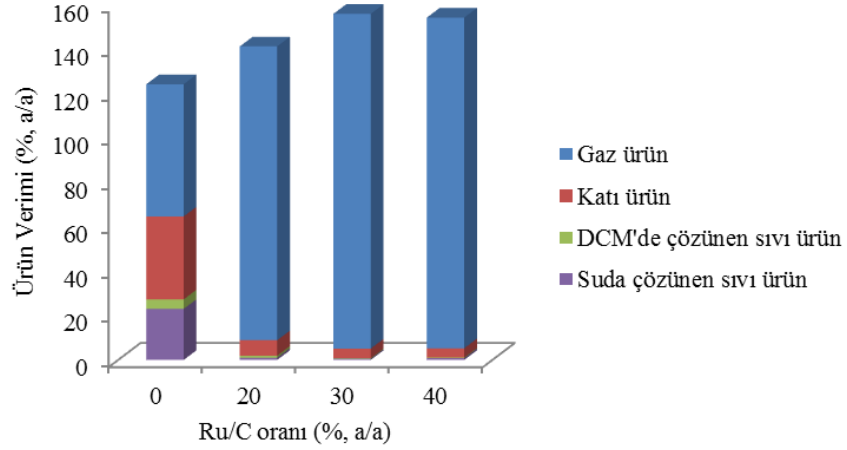


Şekil 6.42. 600°C, 30 dk ve %30 Ru/C oranında gazlaştırma etkinliğinin biyokütle oranıyla değişimi

HGE, biyokütle oranının artmasına bağlı olarak azalmaktadır. %2,5 biyokütle oranındaki HGE %213,5 iken, %10 biyokütle oranında ise %75,7'dir. CGE ise daha yavaş bir azalma eğilimi göstermekte olup %2,5 ile elde edilen değeri %88,1 iken; %10 ile elde edilen değeri ise %45,2 olarak tespit edilmiştir. Biyokütle oranının artmasına bağlı olarak, katı ve sıvı ürün veriminin artmasından dolayı katı ve sıvı üründen çıkan karbon ve hidrojen miktarları artış göstermekte, dolayısıyla CGE ve HGE azalmaktadır.

6.2.3.4 Ru/C oranının etkisi

Gaz, sıvı ve katı ürün verimlerinin Ru/C oranına bağlı olarak değişimi Şekil 6.43'de verilmektedir.



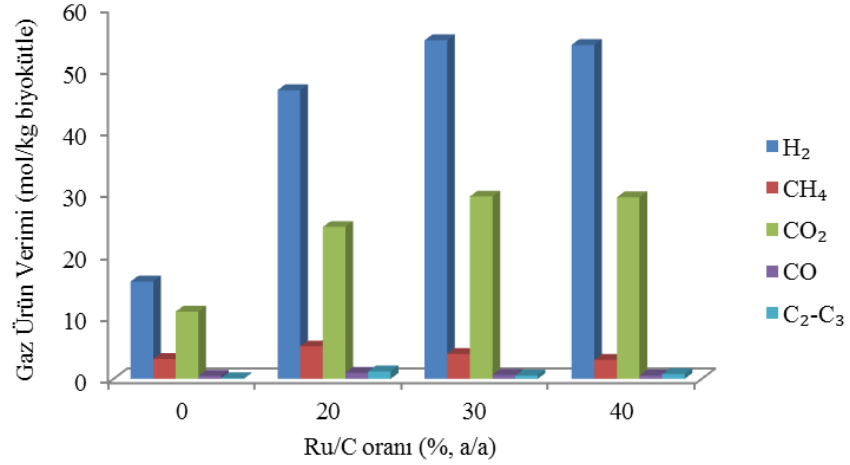
Şekil 6.43. 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında ürün veriminin Ru/C oranıyla değişimi

Katalizörsüz yapılan deneysel çalışmalarda gaz ürün verimi düşükken (%59,6); katı (%37,4), suda çözünen (%23,0) ve DCM'de çözünen sıvı ürün (%4,3) verimleri yüksektir. Ru/C katalizörü ilavesiyle (%20) gaz ürün verimi %132,0'a yükselmiş, katı ürün verimi ise %6,9'a düşmüştür. Maksimum gaz ürün verimine %30 katalizör oranında (%150,8) ulaşılmış olup bu değer en uygun katalizör oranı olarak belirlenmiştir.

Ru/C miktarına bağlı olarak gaz bileşen oranı ve toplam gaz veriminin değişimi Çizelge 6.27'de, Çizelge 6.27'deki değerlerin kullanılmasıyla elde edilen gaz bileşen miktarları ve gazlaştırma etkinliğinin Ru/C miktarıyla değişimi ise sırasıyla, Şekil 6.44 ve Şekil 6.45'de verilmektedir

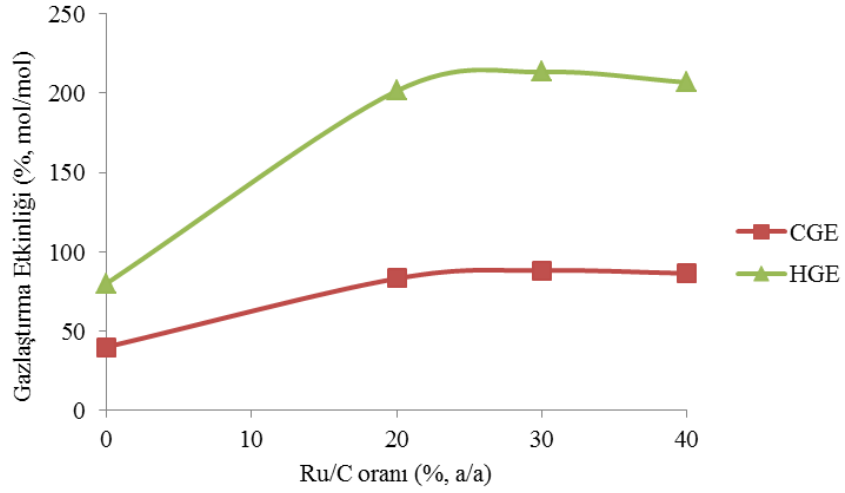
Çizelge 6.27. 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında gaz bileşenlerin molar oranı ve toplam gaz veriminin Ru/C oranıyla değişimi

Ru/C oranı (%, a/a)	Bağıl oran (molce %)								Toplam gaz verimi (%)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	
0	51,70	10,57	1,59	35,73	0,11	1,71	0,11	0,16	58,39
20	59,33	6,67	1,24	31,22	0,00	1,42	0,01	0,11	132,44
30	61,16	4,49	0,72	32,93	0,00	0,53	0,02	0,07	150,83
40	61,56	3,49	0,62	33,47	0,00	0,70	0,01	0,15	149,02



Şekil 6.44. 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında gaz bileşen miktarının Ru/C oranıyla değişimi

Şekil 6.44’de görüldüğü gibi, katalizörsüz yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen H₂ miktarı 16,0 mol/kg biyokütle iken, %20 Ru/C kullanıldığında elde edilen H₂ miktarı 46,7 mol/kg biyokütle olarak belirlenmiştir. %30 Ru/C oranındaki H₂ miktarı 54,8 mol/kg biyokütle değerine yükselmiş ve daha sonra sabit kalmıştır. Katalizörsüz yapılan deneysel çalışmalardaki CH₄ miktarı 3,2 mol/kg biyokütle olarak belirlenmiş ve ortama ilave edilen Ru/C ile bu değer 5,3’e yükselmiştir. Katalizör oranının artışıyla birlikte CH₄ miktarı azalmıştır. Katalizörsüz ortamdaki CO miktarı 0,48 mol/kg biyokütle olarak belirlenmiştir. %20 oranında Ru/C ilavesiyle artan gaz hacmine bağlı olarak bu değer 0,97’ye yükselmiştir. Ancak Ru/C oranının artışıyla birlikte CO miktarı 0,54 değerine azalmıştır.



Şekil 6.45. 600°C, 30 dk ve %2,5 biyokütle oranında gazlaştırma etkinliğinin Ru/C oranıyla değişimi

Katalizörsüz yapılan çalışmada CGE ve HGE değerleri sırasıyla %39,7 ve %79,7 iken; %20 Ru/C kullanılması durumundaki değerleri sırasıyla %83,0 ve %201,5'e yükselmiştir. Katalizör oranının %30'a arttırılması ile elde edilen CGE ve HGE değerleri sırasıyla, %88,1 ve %213,5'e yükselmiş ve %40 katalizör oranındaki değerleri neredeyse değişmemiştir.

6.2.3.5 Ru/C varlığında elde edilen sıvı ürünün analizi

Bu bölümde, Ru/C katalizörü varlığında elde edilen sıvı ürün suda ve DCM de çözünenler olarak ayrıldıktan sonra GC/MS analizi ile belirlenen kompozisyonları verilmektedir.

- **Suda çözünen sıvı ürün:**

Suda çözünen bileşenlerin kompozisyonunun reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi Çizelge 6.28'de verilmektedir.

Çizelge 6.28. Suda çözünen sıvı ürün bileşiminin reaksiyon sıcaklığıyla değişimi (süre: 30 dk, biyokütle oranı: %2,5, Ru/C oranı: %30)

Fonksiyonel Grup	Bileşen	Bağlı oran (%)		
		400°C	500°C	600°C
Keton	1-Hidroksi 2-propanon	7,71	12,05	34,13
	2,3-Dimetil 2-siklopenten-1-on	1,12	-	-
	Toplam	8,83	12,05	34,13
Organik asit	Asetik asit	26,56	70,49	55,53
	Propanoik asit	11,88	7,98	5,07
	2-Metil propanoik asit	6,01	3,31	1,37
	Butanoik asit	4,54	-	-
	2-Metil hekzanoik asit	3,20	-	-
	Toplam	52,19	81,78	61,97
Fenol	Fenol	8,67	4,07	1,29
	4-Metil fenol (p-kresol)	8,01	-	-
	3-Metil fenol (m-kresol)	6,30	-	-
	2,5-Dimetil fenol	1,27	-	-
	4-Etil fenol	3,54	-	-
	3-Etil fenol	2,79	-	-
	2,4-Dimetil fenol	1,94	-	-
	Toplam	32,52	4,07	1,29
GENEL TOPLAM	93,54	97,90	100,00	

Çizelge 6.28'de görüldüğü gibi, suda çözünen bileşenler keton, organik asit ve fenolik bileşenlerden oluşmaktadır. 400°C'de, fenol oranı (%32,52) yüksek olup sıcaklığın artışıyla oranı azalmakta ve 600°C'de %1,29'a düşmektedir. Ru/C katalizörünün C-C bağlarının parçalanmasındaki aktivitesinin diğer metal ve alkali katalizörlere kıyasla oldukça yüksek olduğu belirtilmektedir. Ru/C, bu bağları kırarak ara ürünlerin çapraz bağlı reaksiyonlara katılarak katı ürün oluşturmasını engellemektedir. Ayrıca Ru/C katalizörü varlığında yüksek sıcaklıklarda fenolik bileşenlerin miktarının da oldukça düşük olduğu belirtilmektedir (Resende 2009). Yüksek sıcaklıklarda harcanan fenolik bileşenler organik asit ve ketonlara dönüşmüştür (Sınağ ve ark. 2004).

Tüm sıcaklık değerleri için temel bileşen organik asitler olup içerisinde en yüksek oranda olan asetik asit ve propanoik asittir. Asetik asit oranının 500°C'ye

kadar arttığı sonra azaldığı görülmektedir. Propanoik asit oranı ise sıcaklıkla azalmaktadır. Propanoik asit, meyve posasının yapısında bulunan hemiselülozun temel bileşeni olan ksilozun bozunması sonucunda oluşmaktadır (Goodwin ve Rorrer 2000). Ayrıca protein temel yapı taşı olan alaninin (aminoasit) bozunması sonucunda da propanoik asit oluşumu tespit edilmiştir (Toor 2011). Asidik bileşenler kantitatif olarak sıcaklıkla azalmakta ve gaz ürünlere dönüşmektedir.

- **DCM’de çözünen sıvı ürün:**

Ru/C katalizörü varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda elde edilen DCM’de çözünen sıvı ürünün bileşiminin reaksiyon sıcaklığıyla değişimi Çizelge 6.29’da verilmektedir.

Çizelge 6.29. DCM’de çözünen sıvı ürün bileşiminin reaksiyon sıcaklığıyla değişimi (süre: 30 dk, biyokütle oranı: %2,5, Ru/C oranı: %30)

Fonksiyonel Grup	Bileşen	Bağıl oran (%)		
		400°C	500°C	600°C
Keton	2,5-Siklopentanon	0,92	-	-
	Siklopentanon	1,76	-	-
	Toplam	2,68	-	-
Fenol	3-Etil fenol	-	2,11	1,20
	4,1-Metiletil fenol	-	6,40	5,30
	3,1-Metiletil fenol	-	1,93	0,90
	3-Metil-4-izopropil fenol	-	-	3,50
	2-Metoksi-4 (1-propenil)	-	-	1,58
	Toplam	-	10,44	13,08
PAH	Piren	4,03	3,49	8,23
	Fluorenten	1,06	2,61	2,56
	Naftalen	-	-	2,38
	Antrasen	-	3,98	3,80
	Toplam	5,09	10,08	15,97
Furan	2,3-Dihidro-2,2,4,6-tetrametil benzofuran	-	3,26	4,22
	2-metoksi 3-Benzofurankarboksaldehit	-	-	2,75
	2,3-Dihidro 3,7-benzofurandirol	-	-	2,60
	Toplam	-	3,26	9,57
HAH	Karbazol	1,66	-	-
	3-Metil karbazol	1,23	-	-
	2,3-dihidro 1H-Inden-5-ol	-	3,91	-
	1,2-dimetil 1H-Indol	-	-	1,39
	Toplam	2,89	3,91	1,39

Çizelge 6.29. (Devam) DCM’de çözünen sıvı ürün bileşiminin reaksiyon sıcaklığıyla değişimi
(süre: 30 dk, biyokütle oranı: %2,5, Ru/C oranı: %30)

Fonksiyonel Grup	Bileşen	Bağıl oran (%)		
		400°C	500°C	600°C
Benzen	1-Metilpropenil benzen	1,35	-	-
	6-Methyl-4-indanol	-	11,89	5,73
	1H-Indole, 2,3-dimetil	-	3,46	-
	1-methoksi-4 benzen	5,25	3,26	2,48
	3-Büten-2-on, 4-(4-metoksifenil)	-	3,26	-
	1,3,5-Trietil benzen	-	-	1,71
	5H-Indenopiridin	1,62	4,41	3,42
	Dimetilbenzotiyofen	-	-	4,05
	2-Hidroksi-3-(2-propenil) benzaldehit	-	1,78	2,78
	1,2,4,5-tetraetil benzen	-	-	3,49
	1-Metoksi 3-benzen	-	-	2,40
	Tetraetil benzen	-	-	1,89
	Toplam	8,22	28,06	27,95
	Alkan	Heptadekan	12,15	6,3
Heneikosan		11,69	2,4	-
Tetrakosan		4,05	-	-
Eikosan		17,74	3,5	-
Hekzakosan		2,87	-	-
Nanokosan		8,76	-	-
Trikosan		1,86	-	-
Oktadekan		-	3,02	-
Dokosan		1,47	-	-
Siklotetradekan		-	-	2,40
Toplam		60,59	15,22	2,40
Sterol	Stigmastan	6,64	-	-
	Toplam	6,64	-	-
Ester	Dietil ftalat	5,99	8,32	9,06
	Dibutil ftalat	-	3,83	-
	Ftalitik asit isobütül oktil ester	3,23	6,12	6,47
	Pentadekanoik asit metil ester	-	-	3,23
	İzopropil palmitat	-	-	1,64
	9-Oktadekanoik asit metil ester	-	2,31	1,66
	1,2-Benzendikarboksilik asit, mono ester	1,35	2,76	7,47
	Toplam	10,57	23,34	29,53
GENEL TOPLAM	96,68	94,31	99,92	

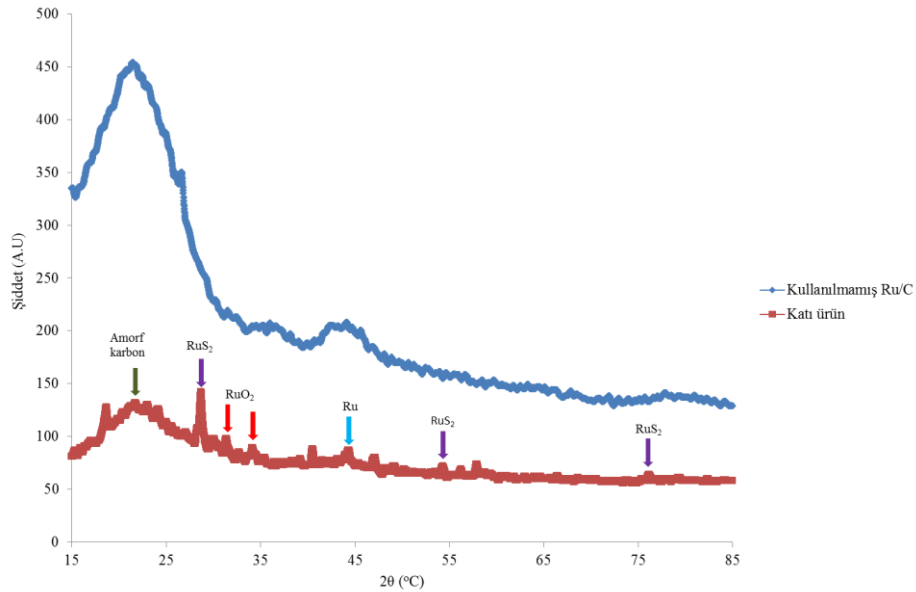
Şekil 6.29’da görüldüğü gibi, DCM’de çözünen sıvı ürün içerisinde fenoller, benzen ve türevleri, alkan, ester, sterol, keton, furan, HAH (heterosiklik aromatik hidrokarbon) ve PAH (polisiklik aromatik hidrokarbon) bileşikleri bulunmaktadır. Artan sıcaklığa bağlı olarak DCM’de çözünen sıvı ürün

içerisindeki esterler, fenoller ve PAH'ların oranı artmakta, alkanların oranı ise azalmaktadır.

Düşük sıcaklıklarda PAH'ların miktarı az olmasına rağmen (%5,09), sıcaklıkla artış (%15,97) göstermektedir. Sıcaklığın artışına bağlı olarak düz zincirli bileşenlerin yerini aromatik bileşenler almaktadır. 400°C'de düz zincirli ve aromatiklerin oranı sırasıyla %64,6 ve %32,1 iken, 600°C'de %19,4 düz zincirli, %80,7 aromatik bileşenler bulunmaktadır. 400°C'de oranı yüksek olan alkanlar, glikoz monomerlerinin aktif katalizör yüzeyindeki dehidrojenasyon reaksiyonu sonucunda oluşmakta olup yüksek sıcaklıklarda aromatiklerle reaksiyona girerek yüksek moleküllü aromatik bileşenleri oluşturmakta ve miktarları azalmaktadır (Cortright ve ark. 2002).

6.2.3.6 Ru/C varlığında elde edilen katı ürünün analizi

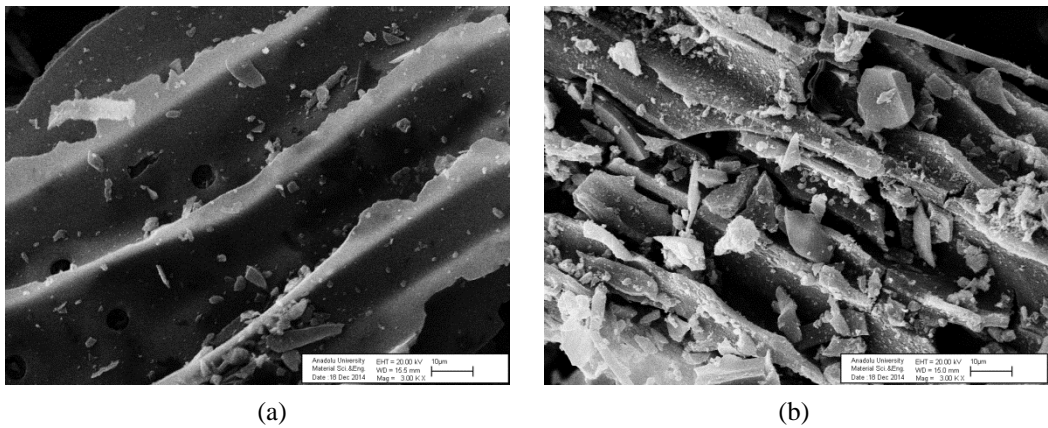
Gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda Ru/C'un yapısının değişiminin gözlemlenmesi amacıyla, kullanılmamış Ru/C katalizörü ve 600°C reaksiyon sıcaklığında elde edilen katı ürünün XRD analizi gerçekleştirilmiş olup elde edilen desenler Şekil 6.46'da verilmektedir.



Şekil 6.46. Kullanılmamış Ru/C katalizörünün ve 600°C reaksiyon sıcaklığında elde edilen katı ürünün XRD deseni

Şekilde görülen XRD kırınımında, $2\theta=24^\circ$ de görülen geniş pikin amorf karbona ait olduğu düşünülmektedir. Oluşan ara sıvı ürünlerin yoğun fazı olarak katı ürün oluşmuştur (Tymchyshyn ve Xu 2010). $2\theta=28^\circ$ de ve $2\theta=35^\circ$ deki piklerin süperkiritik su ortamında Ru'un oksitlenmesi sonucunda oluşan RuO_2 'a, $2\theta=44^\circ$ deki büyük pikin ise Ru'a ait olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, $2\theta=27^\circ$, 32° , 54° ve 73° deki piklerin biyokütleden gelen kükürdün Ru ile birleşmesi sonucunda oluşan RuS_2 olduğu belirlenmiştir.

Osada ve ark. (2007), Ru/C katalizörü varlığında ligninin gazlaştırılmasında kükürt varlığının gazlaştırma etkinliği ve gaz ürün bileşimine etkisini araştırmışlardır. Ortamda bulunan 500 ppm kükürdün CH_4 verimini azalttığı, H_2 verimini arttırdığı ve reaksiyon süresinin artmasına neden olduğunu belirtmişlerdir (Osada ve ark. 2007). Ayrıca, Guan ve ark. (2013)'ün biyokütlenin gazlaştırmasında kullandıkları Ru/C'un, üçüncü kullanımdan sonra aktivite göstermediği, Ru'un aktif bölgelerinin kükürt tarafından zehirlendiğini belirtmişlerdir (Guan ve ark. 2013). Reaksiyon ortamındaki 16 ppm değerindeki kükürdün Ru/C'u zehirlediği bilinmektedir (Dreher 1983). Bu çalışmada reaksiyon ortamındaki kükürt miktarı 1270 ppm civarında olup Şekil 6.47'da görülen RuS_2 pikleri, reaksiyon sırasında meyve posasından gelen kükürdün Ru'un aktif bölgelerine bağlandığını göstermektedir.



Şekil 6.47. (a) Kullanılmamış Ru/C (b) Reaksiyon sonucunda elde edilen katı ürünün SEM görüntüsü

Şekil 6.47a'da belirtilen yüzey görüntüsü, kullanılmamış Ru/C'a ait olup Ru, aktif karbon destek maddesi içine/üzerine desteklenmiştir. Ayrıca, yüzeyde görülen bazı Ru parçacıkları, aktif karbonun içinde/üzerindeki Ru birikiminin homojen olmadığını göstermektedir (Steinberg ve ark. 2014). Şekil 6.47b'de ise aktif karbon yapısının reaksiyon sonucunda parçalandığı, Ru parçacıklarının üzerinde bir miktar reaksiyon kalıntısı karbonun olduğu görülmekte ve elde edilen yüzey görüntüsü XRD sonucunu desteklemektedir.

6.2.4. Gazlaştırmada Karbon Denkliği

KOH, K₂CO₃ ve Ru/C katalizörleri varlığında, 400°C ve 600°C reaksiyon sıcaklıklarında oluşturulan karbon denklileri Çizelge 6.30 ve 6.31'de verilmektedir. Karbon denklileri, gaz, katı, suda çözünen ve DCM'de çözünen sıvı ürün verimlerinin belirlenmesi ve her bir ürünün elementel analizi (C, H, O ve N) sonucunda hesaplanmıştır. Gaz, DCM'de çözünen sıvı ve katı ürünlerin üst ısı değeri (HHV) Dulong eşitliği ile belirlenmiştir (Ding ve ark. 2014).

$$\text{HHV (MJ/kg)} = 0,3383 \text{ C} + 1,422 (\text{H} - \text{O}/8) \quad (6.4)$$

Çizelge 6.31'de görüldüğü gibi, farklı katalizör ve reaksiyon sıcaklıklarına bağlı olarak, kütle denkliği %89,3-98,4 arasında sağlanmış olup bu değerler literatürde verilen aralıklarla uyumludur. Her üç katalizörle yapılan karbon denkliğinde, sıcaklığın 400°C'den 600°C'ye artmasına bağlı olarak, gaz üründen çıkan karbon miktarı artarken, katı üründen çıkan karbon miktarı azalmaktadır. Benzer şekilde artan sıcaklıkla suda ve DCM'de çözünen sıvı ürünlerden çıkan karbon miktarları da azalmaktadır. KOH katalizörü varlığında sıcaklığın artmasıyla suda çözünen üründen çıkan karbon miktarı %10,5'den 8,9'a düşmüş olup diğer katalizörlerde aradaki farkın daha fazla olduğu görülmektedir. KOH katalizörü için, artan sıcaklıkla suda çözünen miktarının çok fazla azalmaması ve gaz ürünün de artmamasının nedeni, yüksek sıcaklıklarda CO₂'in KOH ile reaksiyonu sonucunda suda çözünen K₂CO₃'e dönüşmesidir. Artan sıcaklıkla, suda çözünen karbonlu bileşenler gaza dönüştükten sonra, oluşan gaz karışımının

içinde bulunan CO₂'deki karbon, K₂CO₃'ün içinde sulu fazda kalmakta ve bu da sulu fazın içerdiği karbon miktarını arttırmaktadır. Ru/C katalizörü varlığında 400°C'de, gaz üründen çıkan karbon miktarı diğer katalizörlerle elde edilen sonuçlara göre yüksektir. Çünkü Ru/C varlığında, düşük sıcaklıkta oluşan CH₄ oranı yüksek olup gaz üründen çıkan karbon miktarının artmasına neden olmaktadır.

Bileşenlerin elementel analizi ile hesaplanan üst ısıl değerler karşılaştırıldığında, en yüksek ısıl değer DCM'li fazdan elde edildiği görülmektedir. Ancak, DCM'de çözünen sıvı ürünün miktarı çok düşük olduğundan, elde edilecek toplam enerji miktarı gaz ürüne kıyasla düşük olacaktır. DCM'de çözünen sıvı ürün düşük sıcaklıklarda endüstriyel ölçekte elde edilmesi durumunda 1 kg başına ısıl değerinin yüksek olması nedeniyle yakıt olarak değerlendirilebilir. Gaz ürünün ısıl değeri, karışımda yüksek miktarda bulunan ve yanıcı olmayan CO₂ varlığından dolayı düşüktür (Çizelge 6.32). CO₂'in karışımdan ayrılması durumunda, H₂ ve CH₄'ın oranı artacak ve saf haldeki üst ısıl değerlerinin yüksek olmasından dolayı (H₂ için 141,8 MJ/kg ve CH₄ için 55,5 MJ/kg) karışımın ısıl değeri artacaktır. Örneğin Ru/C katalizörü varlığında elde edilen gazın (CO₂'siz bazda) üst ısıl değerleri, 400°C'de 66,5 MJ/kg, 600°C'de ise 97,2 MJ/kg olup bu değerler oldukça yüksektir. Üretilen gaz birçok kullanım alanına sahiptir. H₂ ve CH₄ gaz karışımı doğal gaz yerine fabrikalarda ısıtma amaçlı olarak, sıkıştırılmış H₂ gazı yakıt pillerinde, CO₂ ise farklı endüstrilerde kullanılabilir. Ayrıca üretilen gaz kimya endüstrilerinde sentez gazı yerine de değerlendirilebilmektedir (Beld 2003; Penninger 2003; Resende 2009; Kersten 2011; Bennekom 2012).

Çizelge 6.30. Karbon denklği (biyokütle oranı: %2,5)

Katalizör tipi	Sıcaklık (°C)	Gaz üründen çıkan C miktarı (% a/a)	Katı üründen çıkan C miktarı (% a/a)	DCM'de çözünen sıvı üründen çıkan C miktarı (% a/a)	Suda çözünen sıvı üründen çıkan C miktarı (% a/a)	Karbon Denklği (% a/a)
KOH	400	40,2	34,5	9,7	10,5	94,9
KOH	600	58,3	21,3	4,3	8,9	92,8
K ₂ CO ₃	400	49,7	34,0	10,4	5,1	98,4
K ₂ CO ₃	600	66,2	20,0	4,4	2,6	90,6
Ru/C	400	62,8	13,6	4,0	8,9	89,3
Ru/C	600	88,1	7,8	1,4	0,49	97,8

Çizelge 6.31. Ürün verimleri ve karbon denklığıne bağlı olarak hesaplanan üst ısı değerleri (biyokütle oranı :%2,5)

Katalizör tipi	Sıcaklık (°C)	Gaz ürün verimi (% a/a)	Katı ürün verimi (% a/a)	DCM'de çözünen sıvı ürün verimi (% a/a)	Suda çözünen ürün sıvı verimi (% a/a)	HHV Katı ürün (MJ/kg)	HHV DCM'de çözünen sıvı ürün (MJ/kg)	HHV Gaz ürün (MJ/kg)
KOH	400	63,6	25,0	6,0	9,3	21,9	29,7	2,2
KOH	600	89,0	18,1	2,9	2,0	12,7	23,1	15,9
K ₂ CO ₃	400	82,5	25,5	6,5	8,0	15,4	32,9	2,1
K ₂ CO ₃	600	103,8	15,4	2,7	1,8	12,7	28,9	10,5
Ru/C	400	86,8	15,0	2,5	6,5	24,3	32,2	11,0
Ru/C	600	150,8	6,9	0,98	0,5	11,2	30,5	10,4

6.3. Termodinamik Model Sonuçları

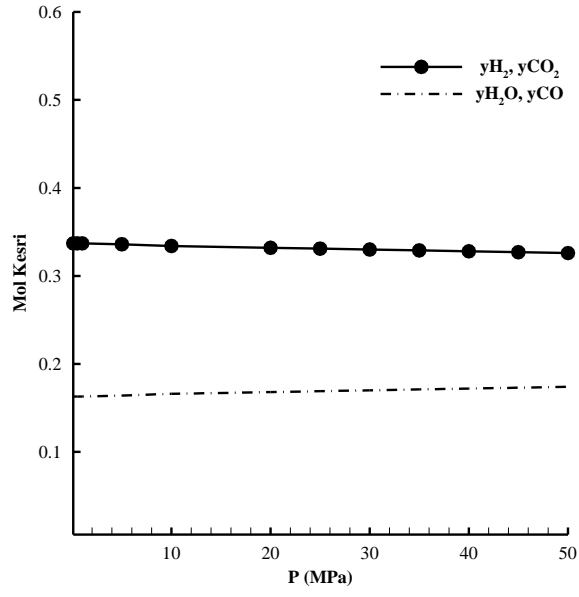
Bu bölümde, su-gaz yer değiştirme (SGYD) reaksiyonu için stokiyometrik ve stokiyometrik olmayan yöntemlerle oluşturulan termodinamik modellerin çözümü sonucunda elde edilen bulgular yorumlanmıştır. Ayrıca süperkritik su ile gazlaştırma süreci için stokiyometrik olmayan varsayım ile oluşturulan termodinamik modelin çözülmesi ile elde edilen teorik sonuçlar deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

6.3.1. Su-Gaz Yer Değiştirme Reaksiyonu

Süperkritik su ile gazlaştırma sürecinde gerçekleşen ve H₂ oluşumuna katkısı yüksek olan SGYD reaksiyonu için geliştirilen stokiyometrik modelin çözülmesiyle reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi ve reaksiyon denge sabitinin sıcaklığa bağlı olarak değerleri belirlenmiş olup bu değerler literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılarak modelin doğruluğu test edilmiştir. Ayrıca her bir bileşenin (CO, H₂O, CO₂ ve H₂) dengedeki mol kesirlerinin sıcaklıkla değişimi stokiyometrik ve stokiyometrik olmayan modellerle belirlenerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Sıcaklık ve CO:H₂O molar oranının CO dönüşümüne ve H₂ verimine etkisi belirlenmiş olup, karmaşık termodinamik denklemlerin çözülmesine gerek kalmadan verilen sıcaklık ve molar oran için H₂ verimini hassas bir şekilde hesaplayabilen bir eşitlik önerilmiştir.

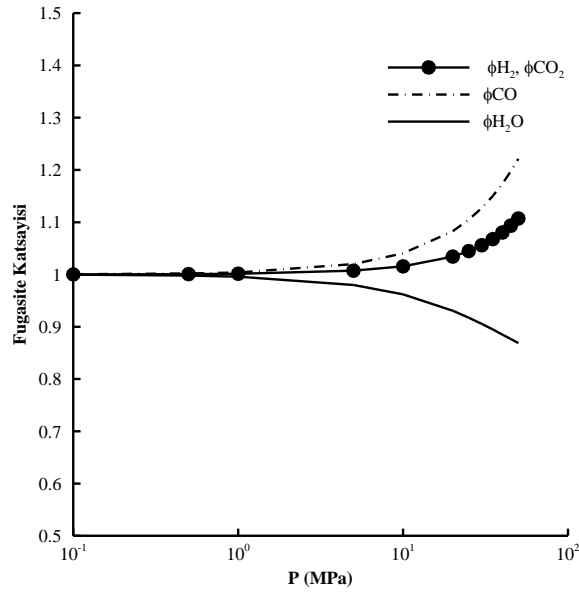
6.3.1.1 Stokiyometrik model

Bileşenlerin dengedeki mol kesirlerinin basınçtan bağımsız olduğu belirlenmiş (Şekil 6.48) olup denge mol kesri hesaplamaları suyun kritik noktasının üzerindeki basınçta (28 MPa) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.48. Denge mol kesirlerinin basınçla değişimi

Fugasite katsayısı sistemin ideallikten sapma ölçüsünün bir göstergesi olup basınçla değişimi Şekil 6.49'da verilmektedir.

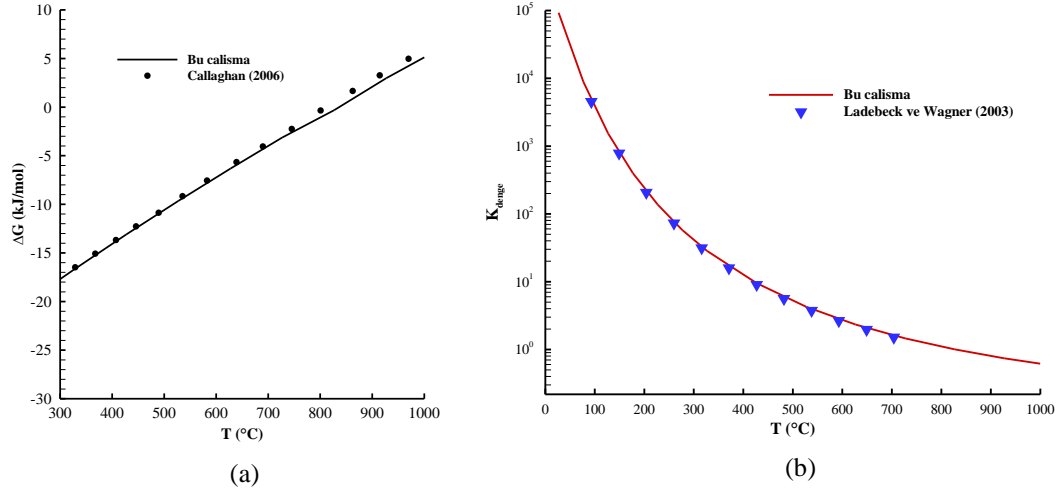


Şekil 6.49. Fugasite katsayısının basınçla değişimi

Şekil 6.49'da görüldüğü gibi, reaktör basıncının 1 MPa'dan büyük olması durumunda bileşene bağlı olarak fugasite katsayısı 1'den büyük veya küçük

değerler aldığından sistem ideallikten uzaklaşmakta ve basınç arttıkça fugasite katsayısı da artmaktadır.

Stokiyometrik model ile hesaplanmış olan SGYD reaksiyonunun Gibbs serbest enerjisi ve denge sabitinin sıcaklıkla değişimi literatürdeki sonuçlarla kıyaslanarak Şekil 6.50’de verilmektedir.

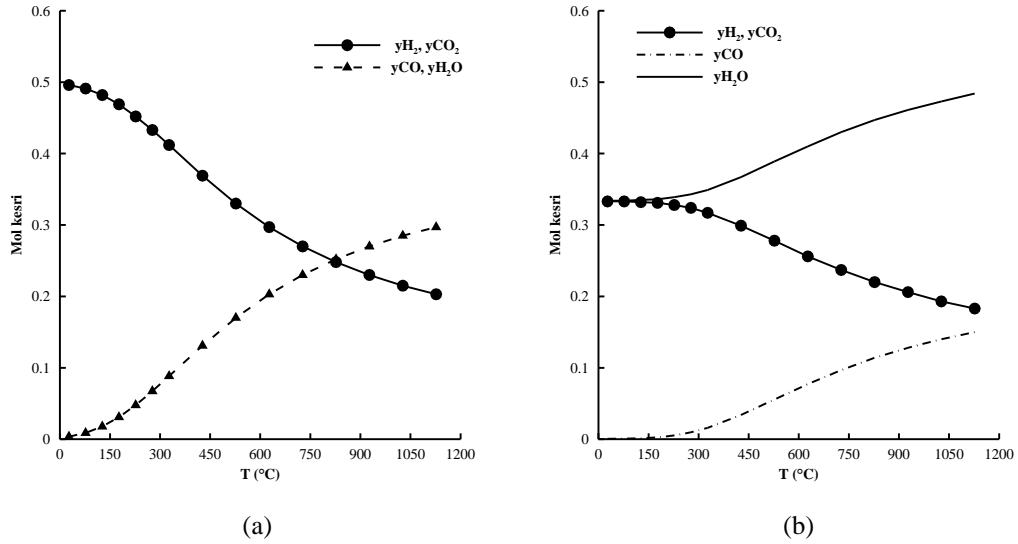


Şekil 6.50. (a) Gibbs serbest enerjisi ve (b) Denge sabitinin reaksiyon sıcaklığı ile değişimi ve literatürle karşılaştırılması

Reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi, sıcaklıkla artarak 827°C civarında pozitif olmaktadır. Gibbs serbest enerjisinin değeri, dengenin saf reaktantlar ve ürünler arasında ne tarafa yakın olduğunu belirtir. ΔG 'nin değeri pozitif olduğunda, denge reaktantlara ($\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$) daha yakın olup denge durumuna yaklaşıldığında reaksiyonun gerçekleşme derecesi oldukça düşüktür. ΔG 'nin değeri negatif olduğunda, denge ürünlere (CO_2+H_2) daha yakın olup denge durumunda, oluşan ürün miktarı yüksektir (Brady ve ark. 2000). Reaksiyon sıcaklığının 827°C 'nin üzerinde olması durumunda, ΔG pozitif olup bu durumda dengede oluşan CO_2 ve H_2 miktarı çok düşüktür. Ayrıca, ΔG reaksiyonunun ilerleme derecesi hakkında da bilgi vermektedir. Eğer ΔG hem büyük (20 kJ ve daha fazlası) hem de negatif ise, 227°C sıcaklıkta görülebileceği gibi reaksiyon tamamen tamamlanmaktadır. Şekil 6.50a'da elde edilen sonuçlar literatürle tamamen uyumludur (Callaghan 2006).

Reaksiyon ekzotermik olduğundan denge sabiti sıcaklıkla azalmaktadır (Şekil 6.50b). Reaksiyon sıcaklığı arttığında, denge sola kayarak H_2 ve CO_2 'nin dengedeki mol sayıları azalmaktadır. SGYD reaksiyonunun $327^\circ C$ 'deki denge sabiti $1100^\circ C$ 'deki denge sabitinin yaklaşık 60 katıdır. Denge sabitinin sıcaklıkla değişimi için elde edilen model sonuçları "Ladebeck ve Wagner (2003)"ın sonuçları ile uyum göstermektedir.

Farklı başlangıç $CO:H_2O$ molar oranları (1:1; 1:2) için her bir bileşenin denge durumundaki mol kesirlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 6.51'de verilmektedir.

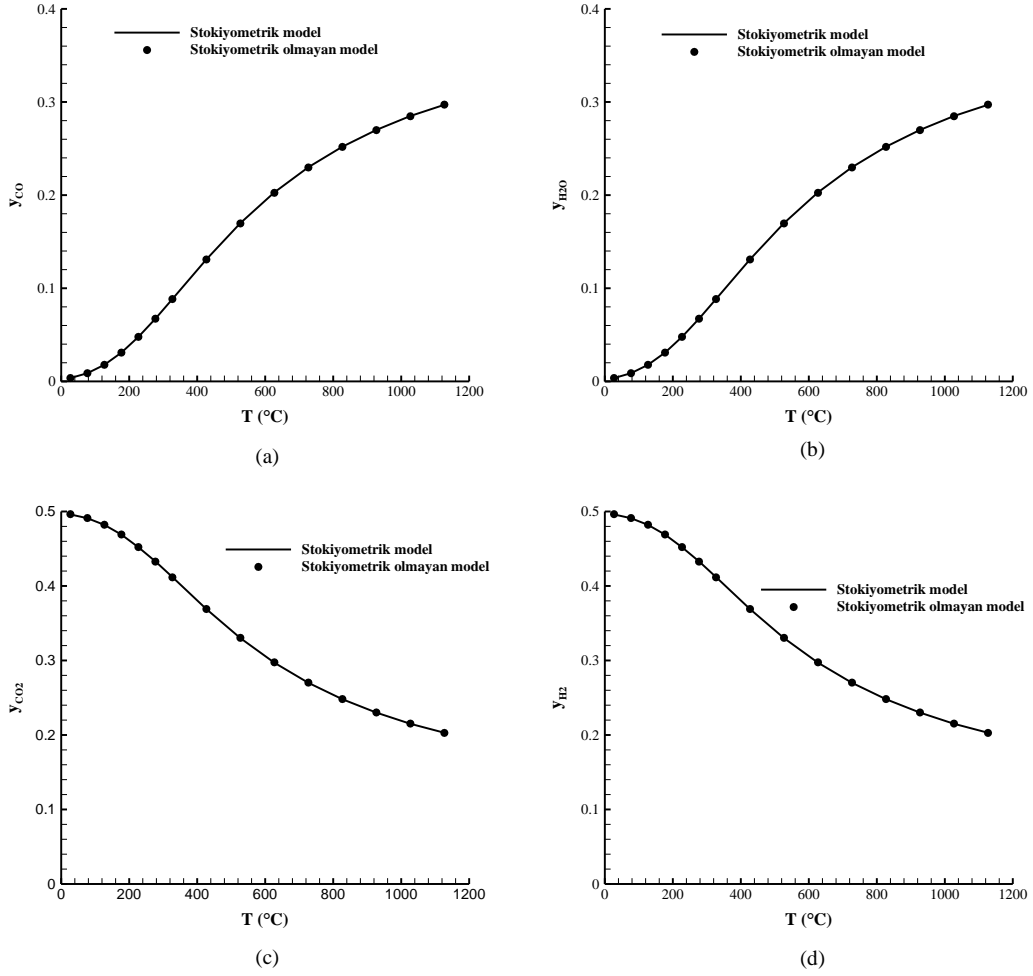


Şekil 6.51. Reaksiyon ürünlerinin denge mol kesrinin sıcaklıkla değişimi (a) 1:1 $CO:H_2O$ (b) 1:2 $CO:H_2O$

SGYD reaksiyonu ekzotermik olmasından dolayı, yüksek CO dönüşümü ve H_2 verimine düşük sıcaklıklarda ulaşılmaktadır. CO ve H_2O 'nun dengedeki miktarları sıcaklıkla artarken, H_2 ve CO_2 'ninki ise azalmaktadır. Reaktöre 1:1 molar oranında (MO) $CO:H_2O$ beslendiğinde, CO ve H_2O 'nun dengedeki mol kesirleri aynı olup, farklı molar oranlarda ise farklı olmaktadır. CO_2 ve H_2 'in stokiyometrik katsayıları aynı olduğundan dengedeki molar oranları başlangıçtaki besleme molar oranından bağımsızdır. Ayrıca, başlangıç $CO:H_2O$ molar oranı 1:2 için, H_2O 'nun dengedeki molar oranı artmakta, diğer bileşenlerinki ise azalmaktadır (Şekil 6.51).

6.3.1.2 Stokiyometrik olmayan model

Stokiyometrik ve stokiyometrik olmayan termodinamik model sonuçlarının karşılaştırılması Şekil 6.52’de verilmektedir.



Şekil 6.52. Stokiyometrik ve stokiyometrik olmayan model sonucunda elde edilen dengedeki mol kesirlerinin sıcaklıkla değişimi (MO=1:1 CO:H₂O) (a) CO'nun mol kesri (b) H₂O'nun mol kesri (c) CO₂'nin mol kesri (d) H₂'nin mol kesri

Her iki termodinamik model yaklaşımıyla elde edilen sonuçlar birbirine oldukça yakındır (Şekil 6.52). Sonuçların yakınlığını kıyaslamak için OKH (Ortalama Karesel Hata) farkı aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır (Montgomery 1997).

$$OKH = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (y_{st} - y_{sto})^2} \quad (6.5)$$

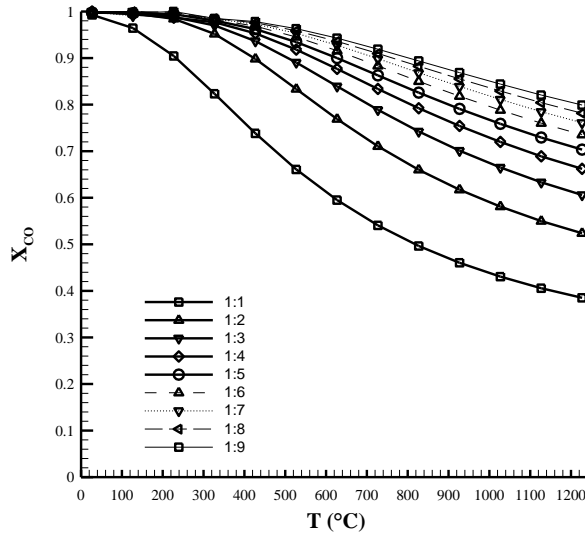
Denklemdaki m belirli bir sıcaklıkta hesaplanan değeri, y_{st} ve y_{sto} sırasıyla her bir bileşenin stokiyometrik ve stokiyometrik olmayan modelden elde edilen mol kesirleridir. Maksimum OKH değeri 0,000012 olarak hesaplanmış olup iki modelden elde edilen sonuçların birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir.

6.3.1.3 CO dönüşümünün belirlenmesi

Her iki model ile elde edilen sonuçlar birbirine yakın olduğundan, farklı MO ve sıcaklık değerlerine bağlı olarak hesaplanan CO dönüşümleri her iki modelle de hesaplanabilir. Ancak, stokiyometrik modelde ε 'un iteratif çözümünde kullanılan başlangıç değerinin tahminin zor olmasından dolayı, CO dönüşümünün belirlenmesi için hesaplamalarda stokiyometrik olmayan model tercih edilmiştir. CO dönüşümü (X_{CO}) aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır:

$$X_{CO} = \frac{n_{CO,g} - n_{CO,\varepsilon}}{n_{CO,g}} \times 100 \quad (6.6)$$

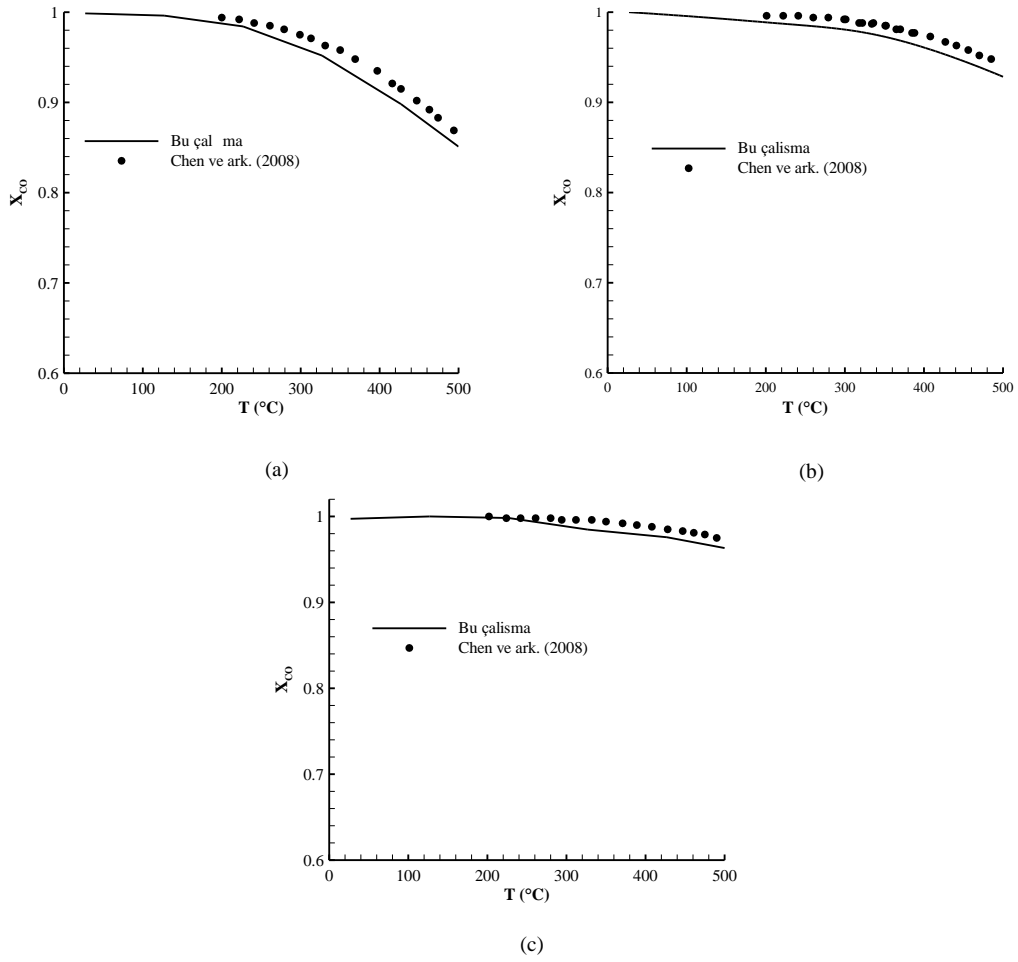
Şekil 6.53'de farklı reaksiyon sıcaklıkları ve CO:H₂O molar oranlarında dengedeki CO dönüşümü verilmektedir.



Şekil 6.53. Farklı CO:H₂O molar oranlarında CO denge dönüşümünün sıcaklıkla değişimi

Reaksiyon sıcaklığının artması sonucunda SGYD reaksiyonunun termodinamiğinden dolayı CO'in denge dönüşümü azalmaktadır. 1:3 molar oranında CO dönüşümü 227°C'de %98,8 iken, 527°C'de %89,1'dir. Molar oranın artması ile CO dönüşümü de artmaktadır. 527°C'de molar oranın 1:3'ten 1:6'ya artmasıyla CO dönüşümü %89,1'den %93,4' e artmaktadır. Ancak, artan molar orana bağlı olarak CO dönüşümü asimptotik olarak değişmekte ve yüksek molar oranlarında sonuçlar molar orandan bağımsız hale gelmektedir (Şekil 6.53).

CO dönüşümü, Chen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmayla karşılaştırılarak sonuçlar Şekil 6.54'de verilmektedir (Chen ve ark. 2008). Chen ve ark. (2008) düşük sıcaklık (200-400°C) ve yüksek sıcaklık (300-500°C) SGYD reaksiyonu için CO dönüşümünün sabit molar oranlarındaki (1:2, 1:4, 1:8) değişimini içeren bir termodinamik model kullanmışlardır. Isı, kütle, momentum denklemleri ve kimyasal reaksiyon eşitliklerine bağlı olarak bir matematik model önermişler, ideal gaz varsayımını kullanarak model denklemlerinin sayısal çözümünü Fluent programı ile gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 6.54. CO dönüşümünün literatür ile karşılaştırılması (a) MO= 1:2 (b) MO= 1:4 (c) MO= 1:8

Şekil 6.54'de görüldüğü gibi, sonuçlar oldukça benzerdir. 500°C'den yüksek sıcaklıklar için hesaplanan bir model sonucu literatürde belirtilmediğinden kıyaslama 200-500°C arasında yapılmıştır.

6.3.1.4 Hidrojen veriminin hesaplanması

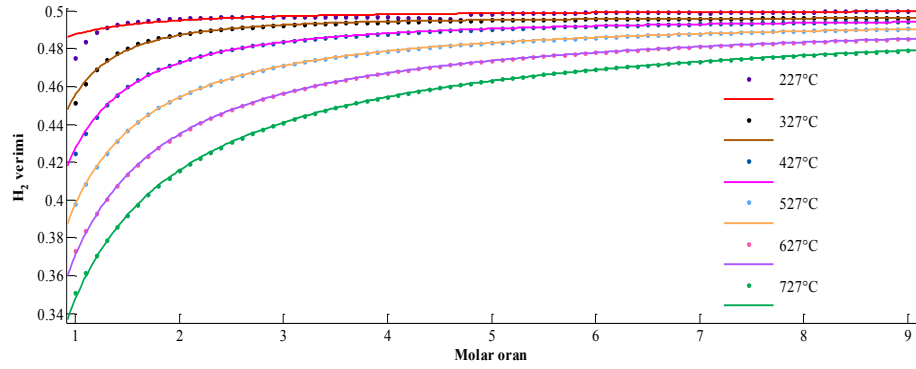
Dengedeki maksimum hidrojen veriminin belirlenmesi reaktörün tasarımında ve kinetik çalışmalarda önem teşkil etmektedir. Sıcaklık ve başlangıç reaktant molar oranlarının H_2 verimi üzerindeki etkisi önemlidir. Bundan dolayı, belirli bir sıcaklık ve $CO:H_2O$ molar oranı için H_2 veriminin karmaşık

termodinamik problemlerin çözümüne gerek kalmadan bir eşitlik yardımıyla doğrudan belirlenmesi tasarım ve uygulama mühendisleri için yararlı olacaktır.

T ve MO'ya bağlı olan H₂ verimi (Y_{H₂}), Denklem 6.7'den elde edilir.

$$Y_{H_2} = \frac{X_{CO}}{1+X_{CO}} \times 100\% \quad (6.7)$$

Elde edilen sayısal sonuçları kullanarak hidrojen verimi için bir denklem önerebilmek amacıyla Matlab programının Cftool aracı kullanılmıştır. Hidrojen veriminin T ve MO ile ilişkisini belirleyebilmek için Matlab programı farklı koşullar için çalıştırılmış ve elde edilen sayısal sonuçlar Şekil 6.55'de gösterilmiştir.



Şekil 6.55. Sabit sıcaklıkta hidrojen veriminin molar oranla değişimi (nokta ile gösterilen veriler program sonuçlarına, çizgi ile gösterilenler ise en uygun eğriye aittir)

Tüm eğrileri temsil eden birçok fonksiyon tipi araştırılmış olup yukarıda verilen sayısal veriye en iyi uyan fonksiyonun aşağıdaki gibi bir üstel fonksiyon olduğu belirlenmiştir:

$$Y_{H_2} = a(MO)^b + c \quad (6.8)$$

Buradaki a, b ve c katsayıları sıcaklığın fonksiyonudur. Sıcaklığa bağlı olan bu katsayıları belirlemek için H₂ veriminin molar oranla değişimini veren üstel eğriler 227-727°C sıcaklıkları arasında 10°C artışlar için çizilmiştir (Şekil

6.55). Farklı sıcaklıklar için hesaplanan değerlere en iyi uyan fonksiyon aşağıda verilen üçüncü dereceden polinom olarak bulunmuştur:

$$f(T) = w_1 T^3 + w_2 T^2 + w_3 T + w_4 \quad (6.9)$$

Burada w_1 , w_2 , w_3 and w_4 polinom katsayıları Cftool aracı ile hesaplanarak Çizelge 6.32’de verilmiştir. Polinomun w_1 katsayısı ihmal edilebilecek kadar küçük olduğundan tasarım mühendisi hızlı bir hesaplama yapabilmek için bu terimi ihmal edebilir.

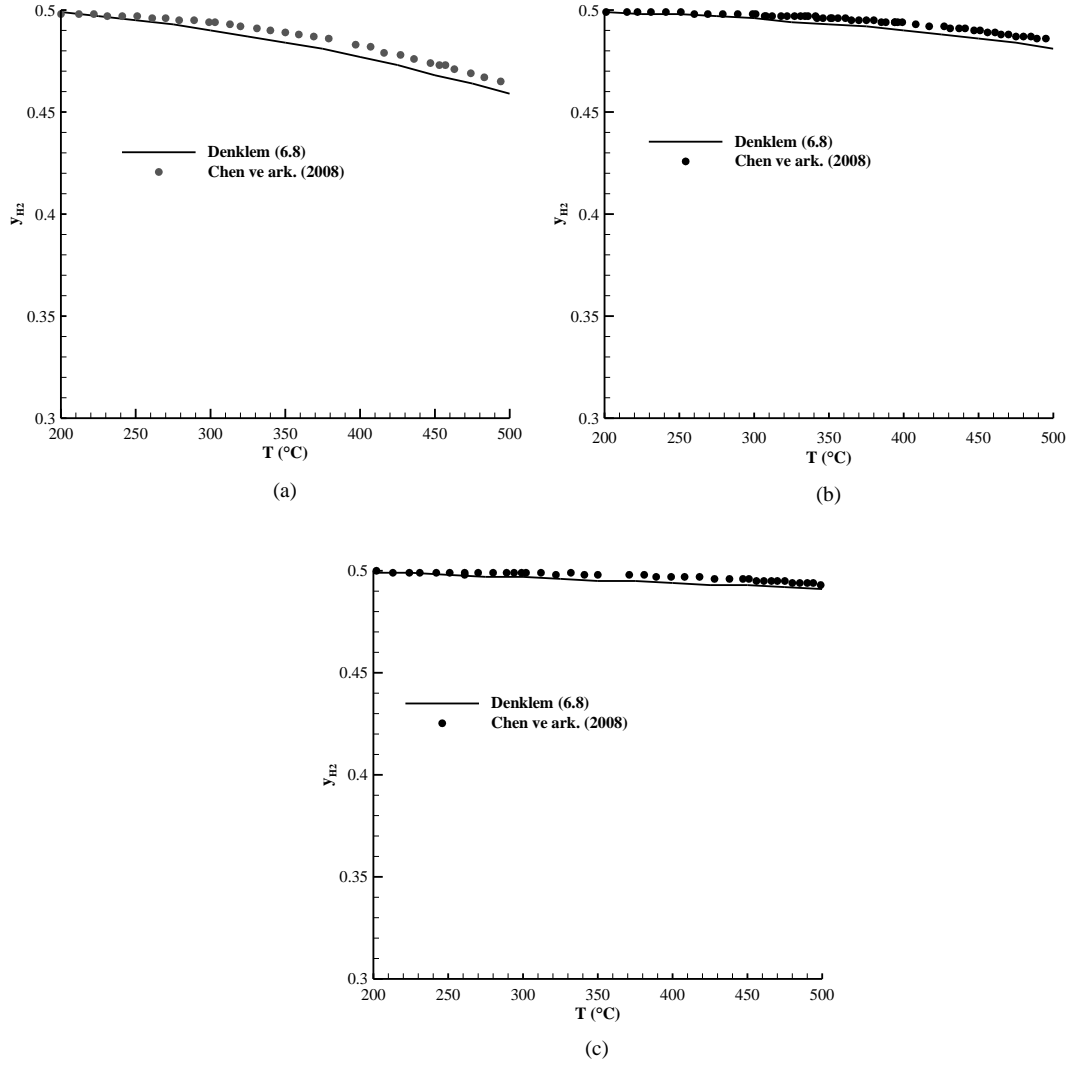
Çizelge 6.32. Denklem (6.9)’daki polinomun a, b ve c katsayıları

Katsayı	w_1	w_2	w_3	w_4
a	$2,36 \times 10^{-10}$	$-5,64 \times 10^{-7}$	$1,49 \times 10^{-4}$	$2,19 \times 10^{-2}$
b	$1,49 \times 10^{-8}$	$-4,21 \times 10^{-5}$	$4,14 \times 10^{-2}$	-15,00
c	$-2,67 \times 10^{-12}$	$8,89 \times 10^{-8}$	$-1,16 \times 10^{-4}$	$5,35 \times 10^{-1}$

Verilen sıcaklık ve MO değerleri için H_2 veriminin Denklem (6.8)’den hesaplanabilmesi için aşağıda adımlarda verilen işlemler uygulanır:

1. Verilen sıcaklık için Çizelge 6.32’de verilen sabitleri kullanarak Denklem (6.9)’dan a, b ve c katsayılarının hesaplanması.
2. Verilen MO değerinin ve bir önceki adımda hesaplanan katsayıların Denklem (6.8)’de kullanılarak H_2 veriminin hesaplanması.

Önerilen eşitliğin hesaplama hassasiyetini test edilebilmek için farklı MO ve sıcaklık değerleri için eşitlikten elde edilen H_2 verimleri mevcut sayısal sonuçlarla karşılaştırılarak Şekil 6.56’da verilmiştir (Chen ve ark. 2008).



Şekil 6.56. Denklem (6.8)'den hesaplanan H₂ veriminin literatürle karşılaştırılması (a) MO= 1:2 (b) MO= 1:4 (c) MO= 1:8

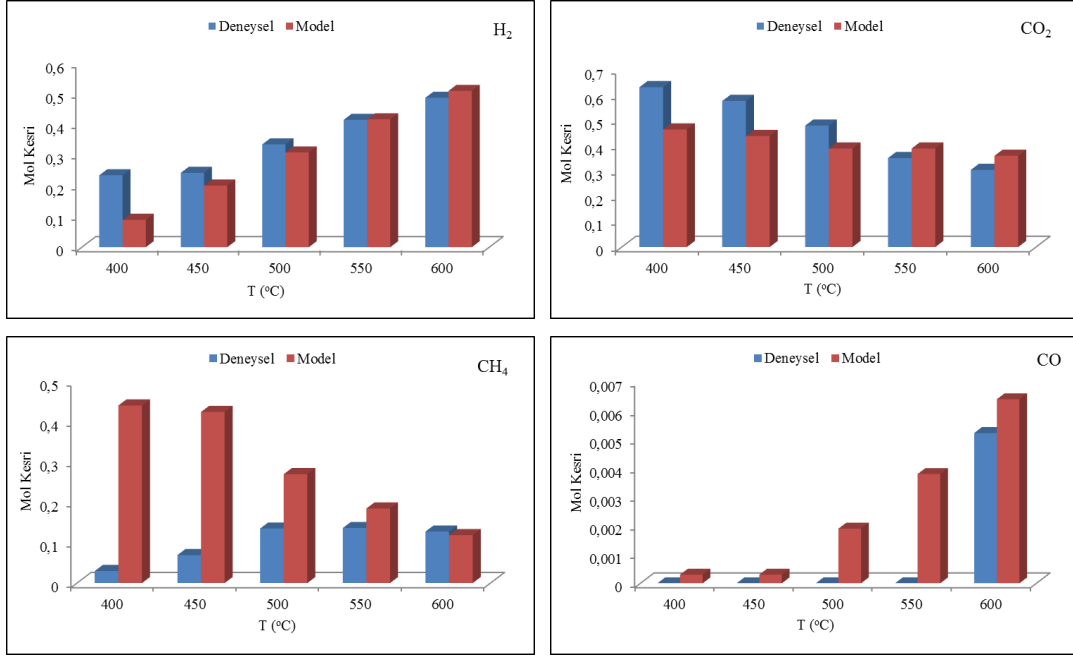
Şekilden açıkça görüldüğü gibi farklı sıcaklık ve MO değerleri için Denklem (6.8)'den elde edilen sonuçlar Chen ve ark. (2008)'nin elde ettiği sonuçlarla oldukça uyumludur. Böylece bir tasarım mühendisi verilen sıcaklık ve MO değeri için H₂ verimini karmaşık termodinamik denklemleri çözmeden ve pahalı yazılımlar kullanmadan, verilen eşitlikler ile hassas ve güvenli bir şekilde belirleyebilir.

6.3.2. Biyokütlenin SKSG’da Termodinamik Modelin Deneysel Sonuçlarla Kıyaslanması

Bu bölümde, meyve posasının süperkritik su ile gazlaştırma süreci için oluşturulan stokiyometrik olmayan termodinamik model eşitliklerinin farklı reaksiyon sıcaklığı ve biyokütle oranı için çözülmesiyle elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Sıcaklık ve biyokütle oranına bağlı olarak denge koşulunun belirlenmesi için, deneysel çalışmalar hem KOH hem de Ru/C katalizörü varlığında gerçekleştirilmiş olup model sonuçları her iki katalizör varlığında elde edilen deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

6.3.2.1 Sıcaklığın etkisi

Meyve posasının süperkritik suda gazlaştırılmasında, gaz ürününün deneysel olarak belirlenen denge kompozisyonun reaksiyon sıcaklığıyla değişimi, stokiyometrik olmayan termodinamik modelden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır (Şekil 6.57). KOH katalizörü varlığında, bileşenlerin denge kompozisyonunu sıcaklığa bağlı olarak belirlemek için gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda %5 biyokütle oranı kullanıldığından model denklemlerde de aynı biyokütle oranı kullanılmıştır. Grafiklerde temel bileşenler gösterilmiş olup diğer bileşenlerin model ile hesaplanan mol kesirleri ihmal edilebilecek kadar düşüktür.

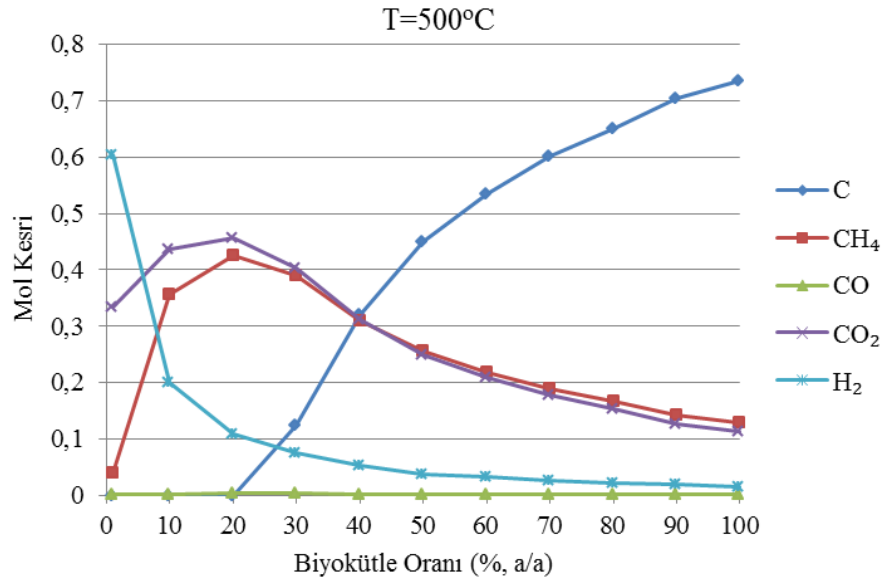


Şekil 6.57. Temel gaz bileşenlerin denge mol kesirlerinin sıcaklıkla değişimi (Deneysel ve termodinamik modelin karşılaştırılması, biyokütle oranı: %5, katalizör: KOH)

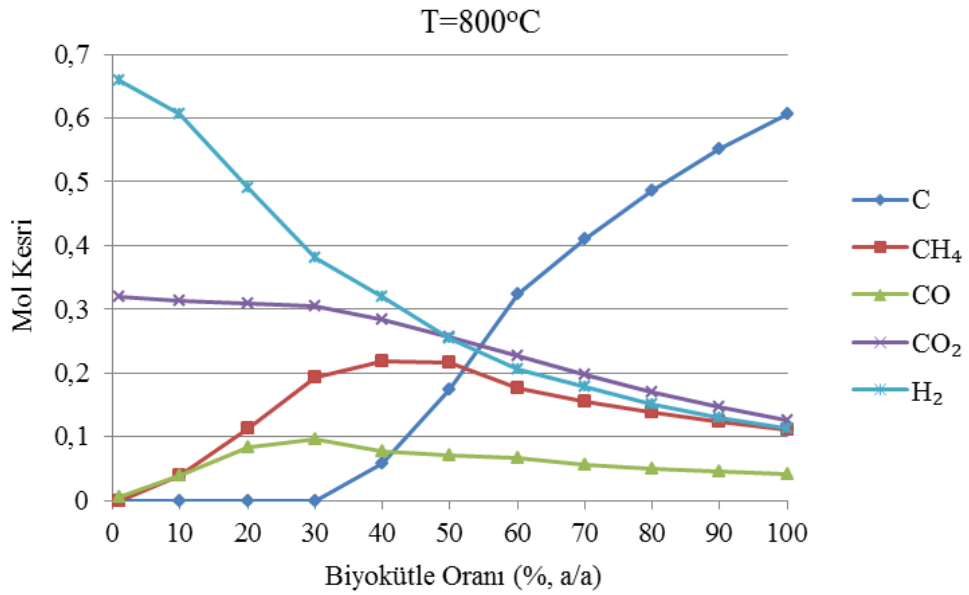
Termodinamik model sonuçlarında görüldüğü gibi, artan reaksiyon sıcaklığıyla H₂ miktarı artmaktadır. Bunun tersi olarak CH₄ miktarı artan sıcaklıkla azalmaktadır. CO₂ konsantrasyonu sıcaklıkla azalırken, CO konsantrasyonu ise artmaktadır. Sıcaklıktaki artışın, H₂ ve CO oluşumunu pozitif yönde etkilediği, CH₄ ve CO₂ oluşumu için ise orta ve düşük sıcaklıkların tercih edildiği bilinmektedir (Gao 2009). Temel buhar reforming reaksiyonunun endotermik olmasından dolayı H₂'in denge mol kesri sıcaklıkla artmaktadır. Ayrıca sıcaklık arttıkça SGYD reaksiyonuna göre H₂ konsantrasyonu 1 mol azalırken, metanlaştırma reaksiyonuna göre 3 mol artmaktadır. Sonuç olarak H₂ miktarı artan sıcaklıkla artmaktadır. Reaksiyon denklemlerinde de görüldüğü gibi, her iki reaksiyon da ekzotermik olduğundan reaksiyon sıcaklığı arttıkça denge reaktantlar yönüne kayar. Sıcaklık arttıkça her iki reaksiyon eşitliğine göre CO miktarı artmaktadır. CO₂ miktarı SGYD reaksiyonuna göre sıcaklıkla azalırken, buhar reforming reaksiyonuna göre sıcaklıkla artmaktadır. Ancak oluşan CO₂, yüksek sıcaklıklarda CH₄ ile reaksiyona girerek H₂ ve CO oluşturabilir ve bu reaksiyon endotermik olduğundan CO₂'nin denge mol kesri sıcaklıkla azalır

(Ortiz ve ark. 2011). Metanasyon reaksiyonlarının ekzotermik olmasından dolayı CH₄'ün denge molar oranı sıcaklıkla azalmaktadır (Susanti 2011).

Yüksek reaksiyon sıcaklıklarında, model ile elde edilen mol kesirlerinin deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülmektedir. Ancak düşük reaksiyon sıcaklıklarında (400 ve 500°C) özellikle CH₄ için model ile deneysel sonuçlar arasında ciddi farklılıklar bulunmaktadır. 400°C'de 7 saat reaksiyon süresi deneyerek sistemin dengeye gelip gelmediği araştırıldığında, artan süreyle CH₄ oranının bir miktar arttığı ve deneysel olarak dengeye bu sürede bile hala ulaşamadığı görülmüştür. Düşük sıcaklıklarda modelden elde edilen sonuç ile deneysel veri arasındaki farkın sistemin KOH katalizörü varlığında bu sıcaklıkta dengeye gelmemesinden kaynaklandığı sonucuna varılabilir. Ayrıca modele eklenen katı karbonun dengedeki mol kesri, 400-600°C sıcaklık aralığı ve %5 sabit biyokütle oranı için sıfır olarak tespit edilmiştir. CH₄ miktarındaki sapmaların, düşük sıcaklıklarda dengede oluşması planlanan katı karbonun oluşmayıp karbonun CH₄ içerisinden çıkması ve dengedeki miktarını arttırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Castello ve Fiori (2011), süperkritik su ile gazlaştırma süreci için stokiyometrik olmayan bir termodinamik model oluşturup modeli gliserol ve mikroalg için test etmiştir. Çalışmanın sonucunda, dengedeki katı ürün (çar) oluşumunun biyokütlenin kompozisyonuna bağlı olduğu ve ancak yüksek biyokütle oranında (%50, a/a ve daha yüksek) gözlemlendiği sonucuna varmışlardır. Bu sonucun test edilebilmesi için model, iki farklı sıcaklık (500 ve 800°C) değerinde, dengedeki mol kesirlerinin biyokütle oranı ile değişimi için çözülmüş olup elde edilen sonuçlar Şekil 6.58 ve 6.59'da verilmektedir.



Şekil 6.58. 500°C sabit sıcaklıkta denge mol kesirlerinin biyokütle oranı ile değişimi



Şekil 6.59. 800°C sabit sıcaklıkta denge mol kesirlerinin biyokütle oranı ile değişimi

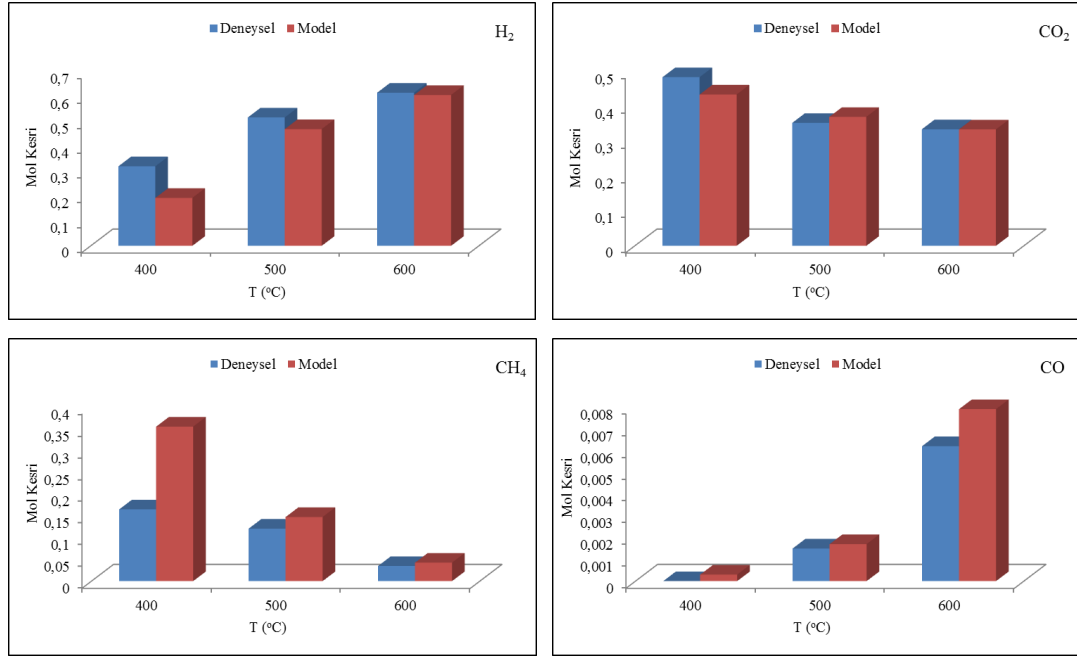
500°C sabit sıcaklıkta, düşük biyokütle oranında, denge kompozisyonu en yüksek olan bileşenler H₂ ve CO₂'dir. Biyokütle oranının artışıyla H₂ miktarında anlamlı bir düşüş gözlenmektedir. CO₂ miktarı ise %20 biyokütle oranından sonra azalışa geçmektedir. CH₄ miktarı biyokütle oranının %20'ye kadar arttırılmasıyla artışa geçmiş olup (0,42) daha sonra azalmaktadır. Katı

karbonun oluşumu %20 biyokütle oranına kadar gözlenmemiş ve bu orandan sonra hızlı bir artışa geçmiş olup, %100 biyokütle kullanılması durumunda dengedeki değeri 0,73 olarak belirlenmiştir. CO'in mol kesri tüm biyokütle oranlarında sıfıra yakın bir değerdedir. 800°C sabit sıcaklıkta ise, düşük biyokütle oranındaki temel bileşenler H₂ ve CO₂ olup, her ikisinin değeri de biyokütle oranıyla azalmaktadır. CH₄ miktarı, %1 biyokütle oranında sıfır olarak belirlenmiş, biyokütle oranının artışına bağlı olarak artış göstermiş ve %40 biyokütle oranında maksimum değerine (0,22) ulaşarak bu değerden sonra azalışa geçmiştir. 800°C sıcaklıkta, CO'in dengedeki mol kesri 500°C'de elde edilen değerlere göre oldukça yüksektir. Bunun nedeni CO'in dengedeki mol kesrinin sıcaklıkla artmasından dolayıdır. Katı karbonun denge mol kesri %30 biyokütle oranına kadar sıfır olup biyokütle oranının artırılmasıyla birlikte artışa geçmiştir. 800°C'de, 500°C'den farklı olarak C miktarı daha yüksek biyokütle oranlarında gözlenmeye başlamıştır. Benzer sonuç Castello ve Fiori (2011)'in çalışmasında da belirtilmiştir. Castello ve Fiori (2011)'in çalışmasında, katı oluşumu gliserol için 800°C için %75 biyokütle oranında, 500°C'de ise %60 biyokütle oranında; mikroalg için ise 800°C'de %58 biyokütle oranında, 500°C'de ise %48 biyokütle başlamaktadır. Katı ürün oluşumunu etkileyen en önemli parametrelerden biri, biyokütlenin elementel kompozisyonunun model bileşenden farklı olmasıdır (Castello ve Fiori 2011). Ayrıca, H₂, CO₂, CO ve CH₄ bileşen mol kesirlerinin besleme konsantrasyonuyla değişimi Lu ve ark. (2007)'nin süperkritik su ile gazlaştırma süreci için oluşturduğu termodinamik model sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir.

Ortiz ve ark. (2011) gliserolün süperkritik su ile gazlaştırılmasında AspenPlus programını kullanarak, gaz fazındaki temel bileşenlerin (H₂, CO₂, CH₄ ve CO) termodinamik denge durumundaki molar oranlarını reaksiyon sıcaklığı ve biyokütle oranına bağlı olarak incelemişlerdir. Reaksiyon sıcaklığının etkisi incelendiğinde, elde ettikleri sonuçlar bu çalışmadan elde edilen sonuçlarla oldukça uyumludur. 400°C ve %5 biyokütle oranındaki H₂, CO₂, CH₄ ve CO'nun mol kesirleri sırasıyla 0,09, 0,46, 0,44 ve 0,003 olarak tespit edilmiş olup (Şekil 6.57) Ortiz ve ark. (2011) aynı koşuldaki mol kesirlerini 0,11, 0,4, 0,48 ve 0,002 olarak belirlemişlerdir. Ayrıca, bileşenlerin diğer sıcaklıklardaki mol kesirleri ve

sıcaklıkla değişim eğilimleri de oldukça benzerdir. Aradaki farklılıklar ise biyokütle çeşitlerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

%2,5 biyokütle oranında, Ru/C katalizörü varlığında, deneysel olarak ve modelin çözümü ile belirlenen denge mol kesirlerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 6.60'da verilmektedir.



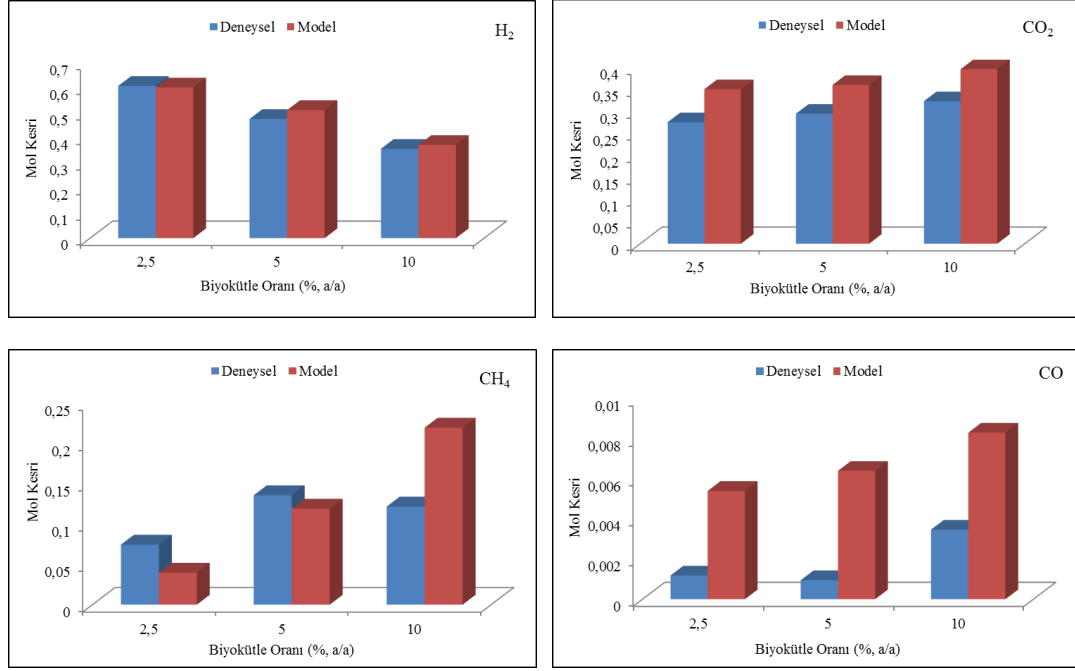
Şekil 6.60. Temel gaz bileşenlerin denge mol kesirlerinin sıcaklıkla değişimi (Deneysel ve termodinamik modelin karşılaştırılması, biyokütle oranı: %2,5, katalizör: Ru/C)

Deney ve model sonuçları karşılaştırıldığında, sonuçların birbirine özellikle orta ve yüksek sıcaklıklarda yakın olduğu görülmektedir. 400°C'deki sapmalar yukarıda anlatılan nedenlerden dolayıdır. CH₄'ın sıcaklığa bağlı olarak azalış eğilimi model ile elde edilen sonuca oldukça benzerdir. Ru/C aktif bir katalizör

olduğundan tüm sıcaklık değerlerinde deneysel olarak termodinamik denge durumuna ulaşılmıştır. Bu amaçla düşük sıcaklıklardaki deneyler, daha yüksek reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiş olup denge durumuna yaklaşmıştır.

6.3.2.2 Biyokütle oranının etkisi

Temel gaz bileşenlerin biyokütle oranına bağlı olarak belirlenen dengedeki mol kesirlerinin, model ve KOH katalizörü varlığında elde edilen deneysel çalışmaları sonuçları karşılaştırılmalı olarak Şekil 6.61’de verilmektedir.

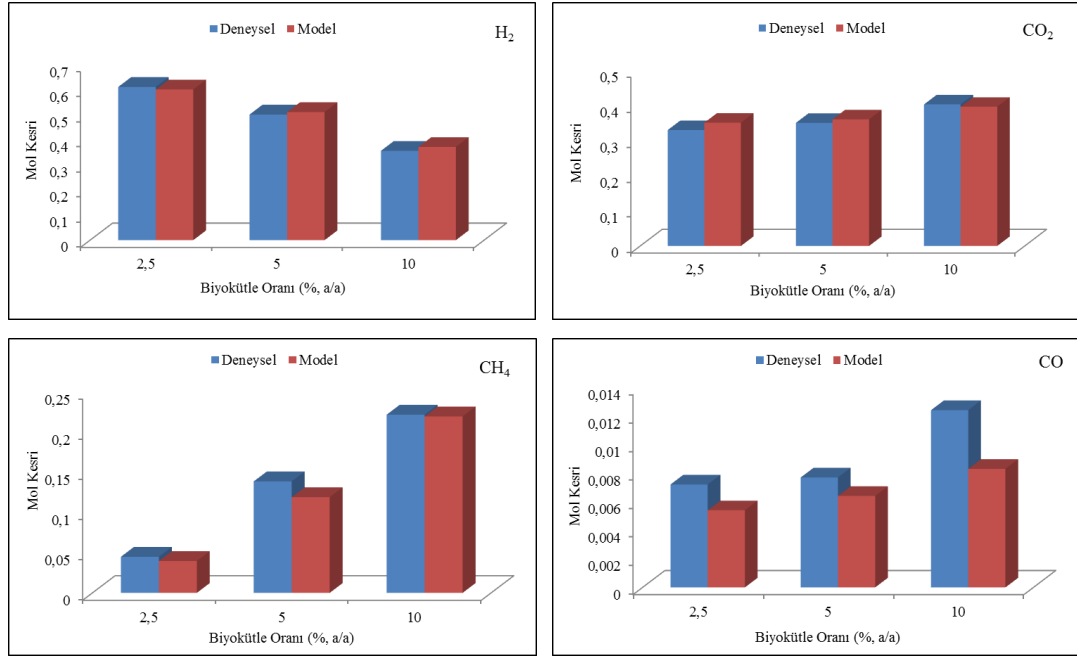


Şekil 6.61. Temel gaz bileşenlerin denge mol kesirlerinin biyokütle oranı değişimi (Deneysel ve termodinamik modelin karşılaştırılması, sıcaklık: 600°C, katalizör: KOH)

Deneysel ve termodinamik model sonuçlarından elde edilen denge mol kesirlerinin biyokütle oranına bağlı olarak değişim eğilimlerinin genel anlamda birbirleriyle uyumlu olduğu, ancak CH₄ için yüksek biyokütle oranında sapmanın olduğu görülmektedir. Hem model hem de deneysel çalışma sonucunda, artan biyokütle oranına bağlı olarak dengedeki H₂ miktarı azalmakta, CH₄ miktarı ise artmaktadır. Biyokütlenin buhar reforming reaksiyonuna göre, ortamdaki fazla su dengenin sağ tarafa kaymasını sağlamakta ve H₂ miktarını arttırmaktadır. CH₄ miktarının yüksek oranda artmasının nedeni, artan H₂O oranına bağlı olarak (biyokütle oranının azalması), CO ve CO₂'in metanasyon reaksiyonlarına göre,

dengedenin sola kayması ve CH₄ oranını azaltmasıdır. Biyokütle oranının CO₂ ve CO'nin denge konsantrasyonuna etkisi diğer bileşenlere göre daha düşüktür.

Ru/C katalizörü varlığında yapılan deneysel çalışmalar sonucunda biyokütle oranına bağlı olarak belirlenen denge mol kesirleri model sonuçlarıyla karşılaştırılmalı olarak Şekil 6.62'de verilmektedir



Şekil 6.62. Temel gaz bileşenlerin dangedeki mol kesirlerinin biyokütle oranı değişimi (Deneysel ve termodinamik modelin karşılaştırılması, sıcaklık: 600°C, katalizör: Ru/C)

Ru/C katalizörü varlığında biyokütle oranına bağlı olarak elde edilen denge mol kesirleri termodinamik modelle uyum içerisindedir (Şekil 6.62). Ru/C katalizörü varlığında elde edilen deneysel sonuçlar, KOH katalizörü ile elde edilen deneysel sonuçlara göre model ile daha uyumludur. Elde edilen sonuçlar, Ortiz ve ark. (2011)'nin gliserol için oluşturdukları stokiyometrik olmayan termodinamik model ile elde ettikleri sonuca oldukça yakındır (Ortiz ve ark. 2011).

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

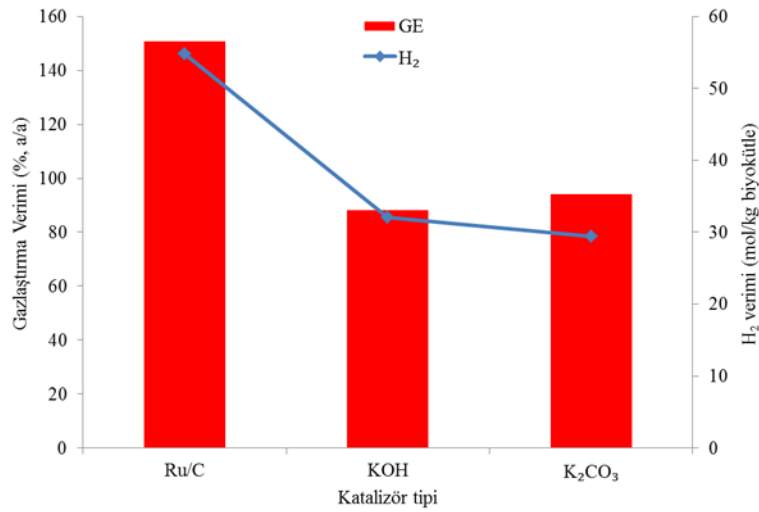
Bu tez kapsamında, biyokütleden hidrojen üretmek amacıyla, meyve posasının süperkritik su ortamında gazlaştırılmasına etki eden parametrelerden sıcaklık, süre, biyokütle: su oranı, katalizör tipi ve oranı incelenmiştir. Maksimum hidrojen içeriğine sahip gaz ürün elde etmek için uygun gazlaştırma koşulları belirlenmiştir.

400-600°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen gazlaştırma sonucuna bağlı olarak H₂ miktarının sıcaklıkla arttığı ve en uygun sıcaklığın 600°C olduğu tespit edilmiştir.

Reaksiyon süresi 0-180 dk arasında değiştirilmiş olup katalizör tipine bağlı olarak en uygun süre KOH varlığında 30 dk, K₂CO₃ varlığında 60 dk, Ru/C varlığında ise 30 dk olarak belirlenmiştir.

Biyokütle oranının azalmasıyla gazlaştırma etkinliği ve H₂ miktarlarında önemli bir artış gözlenmiş olup en uygun biyokütle oranı %2,5 olarak belirlenmiştir. KOH katalizörü varlığında, biyokütle oranının %5'den %2,5'e azalmasıyla 600°C'deki uygun reaksiyon süresi 60 dk'dan 30 dk'ya azalmıştır.

Katalizör tipine bağlı olarak elde edilen H₂ miktarı ve gazlaştırma etkinliği Şekil 7.1'de, belirlenen en iyi koşullardaki ürün verimleri ise Çizelge 7.1'de verilmektedir.



Şekil 7.1. Katalizörlerin karşılaştırılması

KOH ile elde edilen en yüksek H₂ miktarı 32,1 mol/kg biyokütle, bu koşuldaki gazlaştırma etkinliği ise %88,3 olarak belirlenmiştir.

K₂CO₃ ile elde edilen en yüksek H₂ miktarı (29,4 mol/kg biyokütle) KOH ile elde edilen değere yakın olup (Şekil 7.1) aralarındaki fark K₂CO₃'ün daha düşük alkaliniteye sahip olmasına bağlı olarak ortamdaki OH⁻ iyonunun daha düşük olmasıdır (Kruse ve Dinjus 2005).

En yüksek H₂ miktarı (54,8 mol/kg biyokütle) Ru/C katalizörü varlığında elde edilmiştir. Bu koşuldaki gazlaştırma verimi %150,8 olarak belirlenmiştir. Ru/C etkin bir katalizör olmasına rağmen pahalıdır. Ru/C'un 600°C'deki aktivitesi (54,8 mol H₂/kg biyokütle) 500°C'dekinin (24,0 mol H₂/kg biyokütle) iki katından fazladır. Sıcaklığın 400°C'den 600°C'ye artırılmasıyla H₂ miktarının 4,5 kata kadar arttığı görülmüştür (400°C'de 12,2 mol/kg biyokütle, 600°C'de 54,1 mol/kg biyokütle).

600°C'de katalizörsüz yapılan deneysel çalışma sonucunda H₂ miktarı 16,0 mol/kg biyokütle olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta, H₂ miktarını maksimum yapan en uygun katalizör oranları %10 KOH, %20 K₂CO₃ ve %30 Ru/C olarak belirlenmiştir. K₂CO₃ katalizörü varlığında, düşük sıcaklıkta (400°C) katalizör oranının ürün verimine etkisi incelenmiş olup katalizör oranının düşük sıcaklıklarda yüksek sıcaklıklardakine göre daha önemli olduğu, yüksek sıcaklıktaki reaksiyon hızından dolayı katalizörsüz ortamda da H₂ miktarının arttığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 7.1. Katalizör tipine bağlı olarak en iyi koşuldaki ürün verimleri

Katalizör tipi	Verim (% a/a)		
	Gaz ürün	Sıvı ürün	Katı ürün
KOH (600°C, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı, %10 KOH)	88,3	4,9	13,8
K₂CO₃ (600°C, 60 dk, %2,5 biyokütle oranı, %20 K ₂ CO ₃)	94,2	4,8	10,9
Ru/C (600°C, 30 dk, %2,5 biyokütle oranı, %30 Ru/C)	150,8	0,8	4,3

Çizelge 7.1’de görüldüğü gibi, en yüksek gaz ürün verimi (%150,8) Ru/C varlığında elde edilmiştir. Sıvı ve katı ürün veriminin (%5,1) düşük olması biyokütlenin neredeyse tamamının gaz ürüne dönüştüğünü göstermektedir. Ayrıca Ru/C katalizörünün gazlaştırmada kullanılan en etkin katalizörlerden biri olduğu daha önce yapılan çalışmalarda belirtilmektedir (Guo ve Guan 2005; Byrd ve ark. 2007; Guan ve ark. 2013; Azadi ve ark. 2013).

Elde edilen gaz ürün içerisinde yüksek miktarda bulunan CO₂ gaz karışımının enerji içeriğini düşürmekte ve reaksiyon koşuluna bağlı olarak 2,1-15,9 MJ/kg arasında değişmektedir. CO₂’in uzaklaştırılması durumunda elde edilen gazın enerji içeriği oldukça yüksek (66,5-97,2 MJ/kg) olup yakıt amaçlı kullanılabilir.

Biyokütlenin süperkritik su ortamında gazlaştırılması ile ilgili literatürde yapılmış birçok çalışma olmasına rağmen meyve posası ile yapılmış çalışmaya rastlanmamıştır. Türkiye İstatistik Kurumu’ndan alınan verilere göre, 2012 yılındaki meyve ve sebze fabrikaları atık miktarı yıllık 50.848 ton olup bu atığın SKSG sürecinde değerlendirilmesi durumunda yılda yaklaşık 5×10^6 GJ enerji elde edilebilir. 2010-2014 arasında ülkemizde bir kişinin yıllık elektrik enerjisi tüketiminin ortalama 2700 kWh olduğu düşünülürse, bu değer, nüfusu 300.000 olan bir şehrin yıllık elektrik ihtiyacını karşılayabilecektir.

Süperkritik su ile gazlaştırma reaksiyonunun yan ürünü olan DCM’de çözünen sıvı ürünün enerji içeriği de yüksektir (23,1-32,9 MJ/kg). 400°C’deki verimi katalizör tipine göre değişmekte olup maksimum %7 civarındadır. Bu sıcaklıkta, yapısında düz zincirli bileşenlerin oranı yüksek olduğundan endüstriyel ölçekte üretildiğinde yan ürün olarak değerlendirilebilir.

Biyokütleyle sisteme beslenen karbonun reaksiyon sonucunda, gaz, sıvı ve katı ürünlerdeki dağılımını belirlemek için her bir katalizör ile 400°C ve 600°C’de karbon denklığı kurulmuştur. Karbon denklığı %89,3-98,4 arasında sağlanmış olup sapsal sistem tarafından tutulan madde kaybından kaynaklanmaktadır.

Termodinamik modelleme, SKSG süreciyle elde edilebilecek maksimum teorik ürün dağılımı ve proses parametrelerinin ürün verimine etkisinin belirlenmesi açısından önemli olduğundan gazlaştırma sürecinde gerçekleşen etkin reaksiyonlardan biri olan SGYD reaksiyonu için stokiyometrik ve

stokiyometrik olmayan model kullanılmış olup her iki yaklaşımın uyumluluğu test edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve CO:H₂O başlangıç molar oranına bağlı olarak denge durumundaki H₂ verimini veren yeni bir eşitlik türetilmiş olup bu eşitliği kullanarak karmaşık termodinamik denklemleri çözmeden herhangi bir sıcaklık ve CO:H₂O başlangıç molar oranında dengedeki H₂ verimi hesaplanabilmektedir.

Aynı anda birçok karmaşık reaksiyonun gerçekleştiği SKSG sürecinin modellenmesi için stokiyometrik olmayan modelin daha uygun olduğu tespit edildikten sonra, reaksiyon ortamındaki bileşenlerin reaksiyon sıcaklığı ve biyokütle oranına bağlı olarak denge kompozisyonlarını veren bir termodinamik model önerilmiştir. KOH katalizörü ile elde edilen deneysel sonuçlara göre, Ru/C varlığında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen denge mol kesirlerinin model ile elde edilen sonuçlarla daha uyumlu olduğu ve bunun nedeninin de Ru'un aktif bir katalizör olması ve sistemi denge koşuluna çok hızlı ulaştırmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. KOH katalizörü varlığında elde edilen deneysel sonuçlarda özellikle CH₄ bileşeni için 400°C ve 500°C sıcaklıklarda denge koşulundan sapmalar olduğu görülmektedir. 400°C'de 7 saat reaksiyon süresi denenerek sistemin dengeye gelip gelmediği araştırıldığında, artan süreyle CH₄ oranının arttığı ve deneysel olarak dengeye bu sürede bile ulaşamadığı görülmüştür. Oluşturulan model, yüksek sıcaklıklar için (>500°C) denge kompozisyonunu doğru bir şekilde hesaplamaktadır. Sabit sıcaklıkta (600°C) farklı biyokütle oranları için model ile hesaplanan denge kompozisyonları deneysel sonuçlara yakındır. Böylelikle, oluşturulan modelin deneysel sistemi temsil ettiği ve sistemin ulaşamayacağı herhangi bir sıcaklık ve biyokütle oranında bileşenlerin denge kompozisyonlarının hesaplanabileceği sonucuna varılmıştır.

Farklı katalizörler varlığında elde edilen maksimum hidrojen miktarının literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılması Çizelge 7.2'de verilmektedir.

Çizelge 7.2. Farklı katalizörler varlığında elde edilen maksimum hidrojen miktarının literatürde kesikli reaktörlerde yapılmış çalışmalarla karşılaştırılması

Katalizör	Sıcaklık (°C)	Biyokütle tipi	Süre (dk)	CGE (%)	H ₂ (mol/kg)	CH ₄ (mol/kg)	Kaynak
KOH	800	Şekerkamışı küspesi	15	100	75,6	45,0	Sheikhdavoodi ve ark. 2014
	400	Yer fıstığı kabuğu	20	18	7,0	2,9	Jin ve ark. 2014
	600	Meyve posası	30	59,5	32,1	4,9	Mevcut çalışma
K ₂ CO ₃	400	Yer fıstığı kabuğu	20	19	5,6	2,6	Jin ve ark. 2014
	600	Glikoz	60	94	21,5	5,6	Madenoğlu ve ark. 2013
	500	Ayçiçeği sapı	-	-	9,7	3,0	Yanık ve ark. 2008
	550	Selüloz	20	-	14,3	4,1	Guan ve ark. 2008
	500	Glikoz	60	-	10,8	2,5	Sınağ ve ark. 2004
	600	Meyve posası	30	58,4	29,4	3,1	Mevcut çalışma
Ru/C	380	Glikoz	15	42	4,0	5,1	Azadi ve ark. 2009
	400	Alg	60	45	2,7	4,0	Stucki ve ark. 2009
	400	Lignin	60	80	2,4	23,6	Osada ve ark. 2007
	450	Lignin	60	100	4,1	27,7	Yamaguchi ve ark. 2009
	500	Selüloz	20	100	17,0	12,0	Hao ve ark. 2005
	600	Meyve posası	30	88,1	54,8	4,0	Mevcut çalışma

Çizelge 7.2’de görüldüğü gibi, literatürde alkali katalizörler (KOH ve K_2CO_3) varlığında gerçekleştirilen çalışmalarda, biyokütlenin süperkritik suda gazlaştırılmasıyla elde edilen H_2 verimleri kullanılan biyokütle ve sıcaklığa bağlı olarak 5,6-75,6 mol/kg biyokütle arasında değişmektedir. Bu çalışmada elde edilen maksimum H_2 miktarı 32,1 mol/kg biyokütle olup literatürle arasındaki fark kullanılan biyokütlenin cinsi ve reaksiyon sıcaklığından kaynaklanmaktadır. Ru/C varlığında gerçekleştirilmiş çalışmalarda ise genellikle model bileşenler kullanılmış olup H_2 verimi 2,4-17,0 mol/kg biyokütle arasında değişmektedir. Literatürde, Ru/C kullanılarak süperkritik su ile yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmiş bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada Ru/C varlığında elde edilen H_2 miktarı daha önceden yapılmış çalışmalara göre yüksek olduğu belirlenmiştir. Elde edilen yüksek H_2 veriminin, diğer bileşenlere göre daha düşük sıcaklıklarda hidroliz olduğu bilinen meyve posasının yüksek hemiselüloz içeriğinden ve gazlaştırılması zor olan lignin içeriğinin düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında, aşağıda belirtilen çalışma koşullarında;

- Reaksiyon sıcaklığı (400-600°C),
- Reaksiyon süresi (0-180 dk),
- Biyokütle oranı (%2,5-10),
- Katalizör tipi (KOH, K_2CO_3 ve Ru/C),
- Katalizör oranının (%0-70);

meyve posasının süperkritik su ortamında gazlaştırılmasıyla elde edilen ürün dağılımı ve kompozisyonuna etkisi araştırılmış olup maksimum hidrojen miktarına (54,8 mol/kg meyve posası) 600°C, 30 dk ve %30 Ru/C varlığında ulaşılmıştır. Ayrıca, önerilen termodinamik modelin orta ve yüksek sıcaklıklarda ve test edilen tüm biyokütle oranı değerlerinde deneysel sistemi temsil ettiği sonucuna varılmıştır.

Böylece, meyve posasının literatürde kullanılmış olan diğer biyokütle çeşitleri arasında hidrojen üretimi açısından gelecek vadettiği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Abbasi, T ve Abbasi, S.A. (2011), “Renewable hydrogen: prospects and challenges”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 3034-3040.
- Abuadala, A.G. (2010), *Investigation of sustainable hydrogen production from steam biomass gasification*, Doktora Tezi, Ontario Üniversitesi ve Teknoloji Enstitüsü, Ottawa.
- Altafini, C. R., Wander, P.R. ve Barreto, R.M. (2003), “Prediction of the working parameters of a wood waste gasifier through an equilibrium model”, *Energy Conversion and Management*, **44**, 2763-2777.
- Anonim (2013), *Dünya Enerji Kaynakları*, Dünya Enerji Konseyi Raporu.
- Anonim (2014), Global Energy Statistical Yearbook, <https://yearbook.enerdata.net/>
- Anonim (2015), www.energy.gov.tr
- Arita, T., Nakahara, K., Nagami, K. ve Kajimoto, O. (2003), “Hydrogen generation from ethanol in supercritical water without catalyst”, *Tetrahedron Letters*, **44**, 1083-1086.
- ASTM D240-14, *Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter*, ASTM Standards.
- Azadi, P., Syed, K.M. ve Farnood, R. (2009), “Catalytic gasification of biomass model compound in near-critical water”, *Applied Catalysis A: General*, **358**, 65-72.

- Azadi, P., Otomo, J., Hatano, H., Oshima, Y. ve Farnood, R. (2010), "Hydrogen production by catalytic near-critical water gasification and steam reforming of glucose", *Int. J. of Hydrogen Energy*, **35**, 3406-3414.
- Azadi, P. ve Farnood, R. (2011), "Review of heterogeneous catalysts for sub- and supercritical water gasification of biomass and wastes", *Int. J. of Hydrogen Energy*, **36**, 9529-9541.
- Azadi, P., Afif, E., Azadi, F. ve Farnood, R. (2012), "Screening of nickel catalysts for selective hydrogen production using supercritical water gasification of glucose", *Green Chem.*, **14**, 1766-1777.
- Azadi, P., Afif, E., Foroughi, H., Dai, T., Azadi, F. ve Farnood, R., (2013), "Catalytic reforming of activated sludge model compounds in supercritical water using nickel and ruthenium catalysts", *Applied Catalysis B: Environmental*, **134**, 265-273.
- Balat, B.K. (2005), "Studies on biodiesels from transformation of vegetable oils for diesel engines", *Energy Edu. Sci. Technol.*, **5**, 1-45.
- Barbir, F. ve Ulgiati, S. (2008), *Sustainable Energy Production and Consumption*, Springer, Dordrecht, Hollanda.
- Beld, L.V., Wagenaar, B.M., Assink, D., Potic, B., Kersten, S., Prins, W., van Swaaij, W.P.M. ve Penninger, J.M.L. (2003), "Biomass and waste conversion in supercritical water for the production of renewable hydrogen", *1st European Hydrogen Conference*, Fransa.
- Bennekom, J.G.V., Venderbosch, R.H., Assink, D. ve Heeres, H.J. (2011), "Reforming of methanol and glycerol in supercritical water", *J. of Supercritical Fluids*, **58**, 99-113.

- Bennekom, J.G.V., Venderbosch, R.H., Assink, D., Lemmens, K.P.J. ve Heeres, H.J. (2012), "Bench scale demonstration of the supermethanol concept: the synthesis of methanol from glycerol derived syngas", *Chem. Eng. J.*, **207**, 245-253.
- Bhaskar, T., Balagurumurthy, B., Singh, R. ve Poddar, M.K. (2013), "Thermochemical Route for Biohydrogen Production", *Biohydrogen Chapter*, **12**, 85-316.
- Boudeocque, N., Vandesteendam, C., Lafon, C., Girold, C. ve Baronnet, J.M. (2006), *Hydrogen production by thermal water splitting using a thermal plasma*, WHEC 16, Lyon France.
- Brady, J.E., Russell, J.W. ve Holum, J.R. (2000), *Chemistry: Matter and Its Changes*, John Wiley&Sons, A.B.D.
- Broek, R. Faaij, A. ve Wijk, A. (1996), "Biomass combustion power generation technologies", *Biomass and Bioenergy*, **11**, 271-281.
- Byrd, A.J., Pant, K.K. ve Gupta, R.B. (2007), "Hydrogen production from glucose using Ru/Al₂O₃ catalyst in supercritical water", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 2251-2275.
- Callaghan, C.A. (2006), *Kinetics and catalysis of the water-gas-shift reaction: a microkinetic and graph theoretic approach*, Doktora Tezi, Worcester Politeknik Enstitüsü, Boston.
- Calzavara, Y., Jousot-Dubien, C., Boissonnet, G. ve Sarrade, S. (2005), "Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production", *Energy Conversion and Management*, **46**, 615-631.

- Castello, D. ve Fiori, L. (2010), “Thermodynamic modelling of biomass gasification in supercritical water”, *Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste*, Venedik, İtalya.
- Castello, D. ve Fiori, L. (2011), “Supercritical water gasification of biomass: thermodynamic constraints”, *Bioresource Technology*, **102**, 7574-7582.
- Castello, D. (2013), *Supercritical water gasification of biomass*, Doktora Tezi, Trento Üniversitesi, İtalya.
- Chakinala, A.G., Brilman, D.W.F., Swaaij, W.P.M. ve Kersten, S.R.A. (2010), “Catalytic and noncatalytic, supercritical water gasification of microalgae and glycerol”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 1113-1122.
- Chen, W.H., Lin, M.R., Jiang, T.L. ve Chen, M.H. (2008), Modeling and simulation of hydrogen generation from high-temperature and low-temperature water gas shift reactions, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **33**, 6644-6656.
- Chen, Y., Guo, L., Cao, W., Jin, H., Guo, S. ve Zhang, X. (2013), “Hydrogen production by sewage sludge gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **38**, 12991-12999.
- Chaubey, R., Sahu, S., James, O.O. ve Maity, S. (2013), “A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **23**, 443-462.
- Cortright, R., Davda, R. ve Dumesic, J. A. (2002), “Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water”, *Letters to the Nature*, **418**, 964-967.

- Çapık, M., Yılmaz, A.O. ve Çavuş, İ. (2012), “Present situation and potential role of renewable energy in Turkey”, *Renewable Energy*, **46**,1-13.
- Demirbaş, A. (2001), “Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals”, *Energy Conversion and Management*, **42**,1357-1378.
- Demirtaş, S. (2010), *Avrupa Birliği ve Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynakları ve bunlardan biokütleinin önemi*, Ankara Üniversitesi, Avrupa Toplulukları Araştırma ve Uygulama Merkezi, Ankara.
- Denruyter, J.P., Kalem, S., Yener, D., Ayas, C. (2011), *Yenilenebilir enerji geleceği ve Türkiye*, WWF Raporu.
- Ding, N., Azargohar, R., Dalai, A.K. ve Kozinski, J.A. (2014), “Catalytic gasification of glucose to H₂ in supercritical water”, *Fuel Processing Technology*, **127**, 33-40.
- D’Jesús, P., Boukis, N., Kraushaar-Czarnetzki, B. ve Dinjus, E. (2006), “Gasification of corn and clover grass in supercritical water”, *Fuel*, **85**, 1032-1038.
- Dolan, R. (2010), *Hydrothermal Gasification of Cellulosic Biomass-Effects of Alkalinity and Phase Behaviour*, Yüksek Lisans Tezi, Calgary Üniversitesi, Alberta, Kanada.
- Dreher, M., (1983), *Catalysis Under Extreme Conditions: in situ Studies of the Reforming of Organic Key Compounds in Supercritical Water*, Doktora Tezi, Konstanz Üniversitesi, Almanya.

- Elliott, D.C., Hart, T.R. ve Neuenschwander, G.G. (2006), "Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 8. Improved catalysts for hydrothermal gasification", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 3776-3781.
- EREC (European Renewable Energy Council) (2006), *Renewable Energy Scenario by 2040*, EREC Statistics, Brüksel.
- Erkey, C. (2005), *Supercritical Fluid Rechnology in Materials Science and Engineering, Homogeneous Catalysis in Supercritical Carbon Dioxide*, Taylor&Francis, New York, A.B.D.
- Feng, W., Kooi, H.J. ve Arons, J.D.S. (2004), "Biomass conversions in subcritical and supercritical water:d driving force, phase equilibria, and thermodynamic analysis", *Chem. Eng. Proc.*, **43**, 1459-1467.
- Gadhe, J.B. ve Gupta, R.B. (2007), "Hydrogen production by methanol reforming in supercritical water: Catalysis by in-situ-generated copper nanoparticles", *Int. J. of Hydrogen Energy*, **32**, 2374-2381.
- Gasafi, E., Reinecke, M.Y., Kruse, A. ve Schebek, L. (2008), "Economic analysis of sewage sludge gasification in supercritical water for hydrogen production", *Biomass and Bioenergy*, **32**, 1085-1096.
- Ginsburg, J. ve DeLasa, H.I. (2005), "Catalytic gasification of biomass in a CREC fluidized riser simulator", *I. J. of Chemical Reactor Engineering*, **3**, 1542-6580.
- Goodwin, A.K ve Rorrer, G.L. (2000), "Reaction rates for supercritical water gasification of xylose in a micro-tubular reactor", *Chemical Engineering Journal*, **163**, 10-21.

- Guan, Y., Pei, A. ve Guo, L. (2008), "Hydrogen production by catalytic gasification of cellulose in supercritical water", *Front. Chem. Eng.*, **2**,176-180.
- Guan, Q., Wei, C., Ning, P., Tian, S. ve Gu, J. (2013), "Catalytic gasification of algae *Nannochloropsis* sp. in sub/supercritical water", *Procedia*, **18**, 844-848.
- Guo, L.J., Lu, Y.J., Zhang, X.M., Ji, C.M., Guan, J.Y. ve Pei, A.X. (2007), "Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A systematic experimental and analytical study", *Catalysis Today*, **129**, 275-286.
- Guo, Y., Wang, S.Z., Xu, D.H., Gong, Y.M., Mai, H.H. ve Tang, X.Y. (2010), "Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14**, 334-343.
- Hendry, D., Venkitasamy, C., Wilkinson, N. Ve Jacoby W. (2011), "Exploration of the effect of process variables on the production of high-value fuel gas from glucose via supercritical water gasification", *Bioresour. Technol.*, **102**, 3480-3487.
- Hao, X.H., Guo, L.J., Mao, X., Zhang, X.M. ve Chen, X.J. (2003), "Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water", *Int. J. of Hydrogen Energy*, **28**, 55-64.
- Hao, X., Guo, L., Zhang, X. ve Guan, Y. (2005), "Hydrogen production from catalytic gasification of cellulose in supercritical water", *Chemical Engineering Journal*, **110**, 57-65.

- He, W., Li, G., Kong, L., Wang, H., Huang, J., ve Xu, J. (2007), “Application of hydrothermal reaction in resource recovery of organic wastes”, *Resources, Conservation and Recycling*, **52**, 691-699.
- Heldrich, K. (1990), *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists*, Ass.of off. Analy. Chem. Inc., 15. Baskı, Virginia, A.B.D.
- Holgate, H.R. (1993), *Oxidation Chemistry and Kinetics in Supercritical Water: Hydrogen, Carbon Monoxide, and Glucose*, Doktora Tezi, Massachusetts Teknoloji Enstitüsü, A.B.D.
- IEA (International Energy Agency) (2014), *World Energy Investment Outlook*, Paris, Fransa.
- ISO 734-1. (2006), *Oilseed Meals-Determination of Oil Content, Part 1: Extraction Method with Hexane*.
- Jin, H., Lu, Y., Guo, L., Zhang, X. ve Pei, A. (2014), “Hydrogen production by supercritical water gasification of biomass with homogeneous and heterogeneous catalyst”, *Advances in Condensed Matter Physics*, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/160565>.
- Jarana, M.B.G., Sanchez-Oneto, J., Portela, J.R., Sanz, E.N. ve Ossa, E.J.M. (2008), “Supercritical water gasification of industrial organic wastes”, *J. of Supercritical Fluids*, **48**, 329-334.
- Kapucu, G. (1999), *Türkiye’de Meyve Suyu Endüstrisinin Durumu, Gelişmesi, Sorunları ve Geleceğe Yönelik Öneriler*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.

- Karayıldırım, T., Sinağ, A. ve Kruse, A. (2008), “Char and coke formation as unwanted side reaction of the hydrothermal biomass gasification”, *Chem. Eng. Technol.*, **31**, 1561-1568.
- Karayılmazlar, S., Saraçoğlu, N., Çabuk, Y. ve Kurt, R. (2011), “Biokütlenin Türkiye’de enerji üretiminde değerlendirilmesi”, *Barın Orman Fakültesi Dergisi*, **13**, 63-75.
- Kaygusuz, K. ve Sarı, A. (2003), “Renewable energy potential and utilization in Turkey”, *Energy Conversion and Management*, **44**, 459-478.
- Kersten, S.R.A., Potic, B., Prins, W. ve Swaaij, W.P.M. (2006), “Gasification of model compounds and wood in hot compressed water”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 4169-4177.
- Kersten, S.R.A., Knežević, D. ve Venderbosch, R.H. (2011), *Production of Biofuels via Hydrothermal Conversion*, in: Handbook of Biofuels Production: Process and Technologies, Woodhead Publishing Limited.
- Kıpçak, E., Soğüt, O.O. ve Akgün, M. (2011), “Hydrothermal gasification of olive mill wastewater as a biomass source in supercritical water”, *J. of Supercritical Fluids*, **57**, 50-57.
- Klass, D.L. (1998), *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*, Academic press.
- Knezevic, D. (2009), *Hydrothermal conversion of biomass*, Doktora Tezi, Twente Üniversitesi, Hollanda.
- Koç, E. ve Şenel, M.C. (2013), “Dünyada ve Türkiye’de enerji durumu-genel değerlendirme”, *Mühendis ve Makina*, **54**, 32-44.

- Korbitz, W.E. (1998), "From the field to the fast lane-biodiesel", *Renewable Energy World*, **1**, 32-37.
- Kruse, A., Meier, D., Rimbrecht, P. ve Schacht, M. (2000), "Gasification of pyrocatechol in supercritical water in the presence of potassium hydroxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 4842-4848.
- Kruse, A., Henningsen, T., Smaž, A. ve Pfeiffer, J. (2003), "Biomass gasification in supercritical water: influence of the dry matter content and the formation of phenols", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 3711-3717.
- Kruse, A., ve Gawlik, A. (2003), "Biomass conversion in water at 330–410°C and 30–50 MPa. Identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 267-279.
- Kruse, A. ve Dinjus, E. (2005), "Influence of salts during hydrothermal biomass gasification: the role of the catalysed water–gas shift reaction", *Zeitschrift fur Physikalische Chemie: Neue Folge.*, **219**, 341-366.
- Kruse, A. (2008), "Supercritical water gasification", *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, **2**, 415-437.
- Kumar, A., Kumar, N., Baredar, P. ve Shukla, A. (2015), "A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **45**, 530-539.
- Ladebeck, J.R. ve Wagner J.P. (2003), *Catalyst Development for Water Gas Shift*, in: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger (Eds.), *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*, John Wiley&Sons, Chichester, A.B.D.

- Laird D.A., Brown, R.C., Amonette, J.A. ve Lehmann, J. (2009), "Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar", *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, **3**, 547-562.
- Lalaurette, E., Thammannagowda, S., Mohagheghi, A., Maness, P.C. ve Logan, B.E. (2009), "Hydrogen production from cellulose in a two-stage process combining fermentation and electrohydrogenesis", *Int. J. of Hydrogen Energy*, **34**, 6201-621.
- Laresgoiti, M.F., Caballero, B.M., Marco, I., Torres, A., Cabrero, M.A. ve Chomón, M.J. (2004), "Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **71**, 917-934.
- Lee, I., Kim, M.S ve Ihm, S.K. (2002), "Gasification of glucose in supercritical water", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1182-1188.
- Letellier, S., Marias, F., Cezac, P. ve Serin, J.P. (2010), "Gasification of aqueous biomass in supercritical water: a thermodynamic equilibrium analysis", *J. of Supercritical Fluids*, **51**, 353-361.
- Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C. ve Lu, Q. (2004), "Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas", *Fuel Processing Technology*, **85**, 1201-1211.
- Lu, Y.J., Guo, L.J., Zhang, X.M., Hao, X.H. ve Yan, Q.H. (2006), "Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A parametric study", *Int. J. of Hydrogen Energy*, **31**, 822-831.
- Lu, Y.J., Jin, H., Guo, L.J., Zhang, X.M., Cao, C.Q. ve Guo, X. (2008), "Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor", *Int. J. of Hydrogen Energy*, **33**, 6066-6075.

- Lu, Y., Li, S., Guo, L. ve Zhang, X. (2010), "Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water over Ni/ γ -Al₂O₃ and Ni/CeO₂- γ -Al₂O₃ catalysts", *Int. J. of Hydrogen Energy*, **35**, 7161-7168.
- Madenoglu, T.G., Boukis, N., Sağlam, M. ve Yüksel M. (2011), "Supercritical water gasification of real biomass feedstocks in continuous flow system", *Int. J. of Hydrogen Energy*, **36**, 14408-14415.
- Madenoglu, T.G., Kurt, S., Sağlam, M., Yüksel, M., Gökkaya, D. ve Ballice, L. (2012), "Hydrogen production from some agricultural residues by catalytic subcritical and supercritical water gasification", *J. of Supercritical Fluids*, **67**, 22-28.
- Madenoglu, T.G., Sağlam, M., Yüksel, M. ve Ballice, L. (2013), "Simultaneous effect of temperature and pressure on catalytic hydrothermal gasification of glucose", *J. of Supercritical Fluids*, **73**, 151-160.
- Mahishi, M. (2006), *Theoretical and experimental investigation of hydrogen production by gasification of biomass*, Doktora Tezi, Florida Üniversitesi, Florida.
- Manzour, P. A. (2012), *Hydrogen Production Using Catalytic Supercritical Water Gasification of Lignocellulosic Biomass*, Doktora Tezi, Toronto Üniversitesi, Kanada.
- Maraş, D. (2005), *Hidrojenin elektroliz ve gazifikasyon yöntemiyle üretiminin incelenmesi*, Makine Eğitimi Anabilim Dalı Bilim Uzmanlığı Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Karabük.
- Martinez-Merino, V., Gil, M.J. ve Cornejo, A. (2013), *Biomass sources for hydrogen production*, Renewable Hydrogen Technologies, Chapter 5, 87-110.

- Matsamura, Y., Minowa, T., Potic, B., Kersten, S.R.A., Prins, W., Van Swaaij, W.P.M., Van de Beld, B., Elliott, D.C., Neuenschwander, G.G., Kruse, A. ve Antal, M.J. (2005), "Biomass gasification in near and supercritical water: status and prospect", *Biomass and Bioenergy*, **29**, 269-292.
- McCay, M.H. (2014), *Hydrogen: An Energy Carrier*, Future Energy (2nd Edition), Chapter 23, 495-510.
- McKendry, P. (2002a), "Energy Production From Biomass (part 1): overview of biomass", *Bioresource Tech.*, **83**, 37-46.
- McKendry, P. (2002b), "Energy production from biomass (part 2): conversion Technologies", *Bioresource Tech.*, **83**, 47-54.
- McKendry, P. (2002c), "Energy production from biomass (part 3): gasification Technologies", *Bioresource Tech.*, **83**, 55-63.
- Mohammadali, E. N., Sheikhdavoodi, M. J., Almassi, M., Kruse, A. ve Bahrami, H. (2012), "Effect of reaction temperature and type of catalyst on hydrogen production in supercritical water gasification of biomass", *Iranica J. of Energy&Environment*, **3**, 202-209.
- Montgomery, D.C. (1997), *Design and Analysis of Experiments*, 5. Baskı, John Wiley&Sons, A.B.D.
- Muangrat, R., Onwudili, J.A. ve Williams, P.T. (2010a), "Alkali-promoted hydrothermal gasification of biomass food processing waste: A parametric study", *Int. J. of Hydrogen Energy*, **35**, 7405-7415.
- Muangrat, R., Onwudili, J.A. ve Williams, P.T. (2010b), "Influence of alkali catalysts on the production of hydrogen-rich gas from the hydrothermal

gasification of food processing waste”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **100**, 440-449.

Nocedal, J. ve Wright, S.J. (2006), *Numerical Optimization*, 2. Baskı, Springer Series in Operations Research, Springer Verlag.

Ortiz, F.J.G., Ollero, P. ve Serrera, A. (2011), “Thermodynamic study of the supercritical water reforming of glycerol”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **36**, 8994-9013.

Osada, M., Hiyoshi, N., Sato, O., Arai, K. ve Shirai, M. (2007), “Effect of sulfur on catalytic gasification of lignin in supercritical water”, *Energy&Fuels*, **21**,1400-1405.

Overend, R.P., Milne, T.A. ve Mudge, L.K. (1985), *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier Applied Science Publishers, İngiltere.

Penninger, J.M.L., Wagenaar, B.M., Assink, D. ve van de Beld L. (2003), “SWS process for production of hydrogen integrated with generation of clean energy”, *1st European Hydrogen Conference*, Fransa.

Penninger, J. M. L. ve Rep, M. (2006), “Reforming of aqueous wood pyrolysis condensate in supercritical water”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **31**, 1597-1606.

Rashidi, M. ve Tavasoli, A. (2015), “Hydrogen rich gas production via supercritical water gasification of sugarcane bagasse using unpromoted and copper promoted Ni/CNT nanocatalysts”, *J. of Supercritical Fluids*, **98**, 111-118.

- Resende, F.L.P. (2009), *Supercritical water gasification of biomass*, Doktora Tezi, Michigan Üniversitesi, Michigan, A.B.D.
- Rezaiyan, J. ve Cheremininoffi, N.P. (2005), *Gasification Technologies: A Primer for Engineers and Scientists*, Taylor and Francis, ABD.
- Santos, D.M.F. ve Sequeira, C.A.C. (2013), “Hydrogen production by alkaline water electrolysis”, *Quim. Nova.*, **36**, 1176-1193.
- Sasaki, M., Fang, Z., Fukushima, Y., Adschiri, T. ve Arai, K. (2000), “Dissolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 2883-2890.
- Sato, T., Osada, M., Watanabe, M., Shirai, M. ve Arai, K. (2003), “Gasification of alkylphenols with supported noble metal catalysts in supercritical water, kinetics, catalysis and reaction engineering”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 4277-4282.
- Savage, P.E. (1999), “Organic chemical reactions in supercritical water”, *Chem. Rev.*, **99**, 603-621.
- Schumacher, M., Yanik, J., Sinağ, A. ve Kruse A. (2011), “Hydrothermal conversion of seaweeds in a batch autoclave”, *J. of Supercritical Fluids*, **58**, 131-135.
- Schmieder, H., Abeln, J., Boukis, N., Dinjus, E., Kruse, A., Kluth, M., Petrich, G., Sadri, E. ve Schacht, M. (2000), “Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes”, *J. of Supercritical Fluids*, **17**, 145-153
- Sheikhdavoodi, M.J., Almassi, M., Ebrahimi-Nik, M., Kruse, A. ve Bahrami, H. (2014), “Gasification of sugercane bagasse in supercritical water; evaluation

of alkali catalysts for maximum hydrogen yield”, *J. of Energ. Inst.*, Article in press, 1-9.

Sınağ, A., Kruse, A. ve Schwarzkopf, V. (2003), “Key compounds of the hydrolysis of glucose in supercritical water in the presence of K_2CO_3 ”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 3516-3521.

Sınağ, A., Kruse, A. ve Rathert, J. (2004), “Influence of the heating rate and the type of catalyst on the formation of key intermediates and on the generation of gases during hydrolysis of glucose in supercritical water in a batch reactor”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 502-508.

Sınağ, A., Gülbay, S., Uskan, B. ve Güllü, M. (2009), “Comparative studies of intermediates produced from hydrothermal treatments of sawdust and cellulose”, *J. of Supercritical Fluids*, **50**, 121-127.

Sınağ, A., Gülbay, S., Uskan, B. ve Canel, M. (2010), “Biomass decomposition in near critical water”, *Energy Conversion and Management*, **51**, 612-620.

Smith, J.M., Van Ness, H.C. ve Abbott, M.M. (2001), *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 6. Baskı, McGraw-Hill.

Steinberg, M. (2009), *Hydrogen Production From Fossil Fuels in Energy Carriers and Conversion Systems with Emphasis on Hydrogen*, edited by Tokio Ohta, Vol.1, EOLSS.

Steinberg, V., Hark, E. ve Jger, R. (2014), *Electrochemical and Physical Characterization of Ru Activated Carbon Supported Electrodes in Alkaline Solution*, 2014 ECS and SMEQ Joint International Meeting, Meksiko.

Stucki, S., Vogel, F., Christian, L.C., Haiduch, A.G. ve Brandenberger, M. (2009), “Catalytic gasification of algae in supercritical water for biofuel

production and carbon capture”, *Energy&Environmental Science*, **2**, 535-541.

Susanti, R.F., Nugroho, A., Lee, J., Kim, Y. and Kim, J. (2011), “Noncatalytic gasification of isooctane in supercritical water: A strategy for high yield hydrogen production”, *Int. J.of Hydrogen Energy*, **36**, 3895-3906.

Susanti, R.F., Kim, J. ve Yoo, K. (2014), *Supercritical water gasification for hydrogen production: current status and prospective of high-temperature operation*, *Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications*, Chapter 6, 111-137.

Tang, H. ve Kitagawa, K. (2005), “Supercritical water gasification of biomass: thermodynamic analysis with direct Gibbs free energy minimization”, *Chemical Engineering Journal*, **106**, 261-267.

Tekin, K., Karagöz, S. ve Bektaş, S. (2014), “A review of hydrothermal biomass processing”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **40**, 673-687.

Therdthianwong, S., Srisiriwat, N., Therdthianwong, A. ve Croiset, E. (2011), “Hydrogen production from bioethanol reforming in supercritical water”, *J. of Supercritical Fluids*, **57**, 58-65.

Toklu, E. (2013), “Overview of potential and utilization of renewable energy sources in Turkey”, *Renewable Energy*, **50**, 456-463.

Toor, S.S., Rosendahl, L. ve Rudolf, A. (2011), “Hydrothermal liquefaction of biomass: a review of subcritical water Technologies”, *Energy*, **36**, 2328-2342.

TS 2131 ISO 928 (2001), *Baharat ve Çeşni Veren Bitkiler-Toplam Kül Tayini*, TSE, Türk Standartları Enstitüsü.

- TÜİK “Türkiye İstatistik Kurumu” (2015), Sebze ve meyve suyu imalatı yıllık toplam atık miktarı.
- Tymchyshyn, M. ve Xu, C. (2010), “Liquefaction of bio-mass in hot-compressed water for the production of phenolic compounds”, *Bioresource Technology*, **101**, 2483-2490.
- Veriansyah, B., Kim, J., Kim, J.D. ve Lee, Y.W. (2008), “Hydrogen production by gasification of isooctane using supercritical water”, *Int. J. of Green Energy*, **5**, 322-333.
- Veziroğlu, T.N. (2007), *21st Century's Energy: Hydrogen Energy System*, J.W. Sheffield ve Ç. Sheffield (eds.), Assessment of Hydrogen Energy for Sustainable Development, 9-31 Springer.
- Veziroğlu, T.N. ve Şahin, S. (2008), “21st century's energy: hydrogen energy system”, *Energy Conversion and Management*, **49**, 1820-1831.
- Voll, F.A.P., Rossi, C.C.R.S., Silva, C., Guirardello, G., Souza, R.O.M.A., Cabral, V.F. ve CardozoFilho, L. (2009), “Thermodynamic analysis of supercritical water gasification of methanol, ethanol, glycerol, glucose and cellulose”, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **34**, 9737-9744.
- Wahyudiono, Fujinaga, S., Sasaki, M. ve Goto, M. (2006), “Recovery of phenol through the decomposition of tar under hydrothermal alkaline conditions”, *Chemical Engineering and Technology*, **29**, 882-889.
- Watanabe, M., Inomata, H., Smith Jr, R.L. ve Arai, K. (2001), “Catalytic decarboxylation of acetic acid with zirconia catalyst in supercritical water”, *Applied Catalysis: A General*, **219**, 149-156.

- Watanabe, M., Inomata, H. ve Arai, K. (2002), "Catalytic hydrogen generation from biomass (glucose and cellulose) with ZrO₂ in supercritical water", *Biomass and Bioenergy*, **22**, 405-410.
- Weiss-Hortala, E., Kruse, A., Ceccarelli, C. ve Barna, R. (2010), "Influence of phenol on glucose degradation during supercritical water gasification", *J. of Supercritical Fluids*, **53**, 42-47.
- Williams, P.T. ve Onwudili, J. (2005), "Composition of products from the supercritical water gasification of glucose: a model biomass compound", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 8739-8749.
- Williams, P.T. ve Onwudili, J. (2006), "Subcritical and supercritical water gasification of cellulose, starch, glucose, and biomass waste", *Energy&Fuels*, **20**, 1259-1265.
- Yalçinkaya, M.Y. (2012), *Değişik Meyve Posası Silajlarının Biyokimyasal Özellikleri*, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri
- Yamaguchi, A., Hiyoshi, N., Sato, O., Bando, K.K., Osada, M. ve Shirai, M. (2009), "Hydrogen production from woody biomass over supported metal catalysts in supercritical water", *Catalysis Today*, **146**, 192-195.
- Yan, Q., Guo, L. ve Lu, Y. (2006), "Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification in supercritical water", *Energy Conversion and Management*, **47**, 1515-1528.
- Yan, Q., Guo, L., Liang, X. ve Zhang, X. (2007), "Hydrogen production from co-gasification of coal and biomass in supercritical water by continuous flow thermal-catalytic reaction system", *Front. Energy Power Eng.*, **1**, 327-330.

- Yanık, J., Ebale, S., Kruse, A., Sağlam, M. ve Yüksel, M. (2007), “Biomass gasification in supercritical water: Part 1. Effect of the nature of biomass”, *Fuel*, **86**, 2410-2415.
- Yanık, J., Ebale, S., Kruse, A., Sağlam, M. ve Yüksel, M. (2008), “Biomass gasification in supercritical water: II. Effect of catalyst”, *Int. J.of Hydrogen Energy*, **33**, 4520-4526.
- Youssef, E.A., Nakhla, G. ve Charpentier, P.A. (2011), “Oleic acid gasification over supported metal catalysts in supercritical water: hydrogen production and product distribution”, *Int. J.of Hydrogen Energy*, **36**, 4830-4842.
- Yurdagel, Ü., Ural, A., Pazır, F. ve Babalık, Ö. (1996), “Processing of Sun-dried Tomatoes”, *Ege Üniversitesi Seminer notları*, İzmir, 90.
- Zhang, J. (2008), “Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water”, *Energeia*, **19**, 1-5.
- Zhao, X.Q., Zi, L.H., Bai, F.W., Lin, H.L., Hao, X.M., Yue, G.J. ve Ho, N.W.Y. (2012), “Bioethanol from lignocellulosic biomass”, *Biochem Engin/Biothechnol*, **128**, 25-51.
- Züttel, A. Borgschulte, A., Schlapbach L. (2008), *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, Wiley.

Ek-1 SGYD Reaksiyonu için Stokiyometrik Modelin Matlab Programı

Ana Program

```
clc
global G KT ninCO ninH2O;
species = {'H2' 'CO2' 'CO' 'H2O'};
options=optimset('Display','off');
[eps, fval] = fzero(@sugaz,0.5,options);
ninCO=1;
ninH2O=2;
n0=ninCO+ninH2O;
x = [eps/n0 eps/n0 (ninCO-eps)/n0 (ninH2O-eps)/n0];
fprintf('%10.3g%10.3g%10.3g%10.3g\t%10.3f%10.3f\n',
        x(1),x(2),x(3),x(4),G,KT)
```

Alt Program

```
function F=sugaz(eps)
global G KT ninCO ninH2O;
T=sym('T');
R = 8.314;
NS=4;
Tref=25+273;
P0=101325; %Pa
Preac=280*101325;
Treac=900; %K
dH=-41166;
dG=-28618;
VC=[0.000064 0.000094 0.000093 0.000056];
w=[0 0.228 0.066 0.344];
TC=[33.19 304.21 132.92 647.13];
CP=@(T)1.86-0.54*10^-3*T-1.164*10^5*T.^-2;
CPOT=@(T)1.86*T.^-1-0.54*10^-3-1.164*10^5*T.^-3;
PC=[1.31*10^6 7.38*10^6 3.5*10^6 22.06*10^6];
n0=ninCO+ninH2O;
for i=1:NS
    for j=1:NS
        K(i,j)=1-8*(VC(i)*VC(j))^0.5/(VC(i)^(1/3)+VC(j)^(1/3))^3;
    end
end
for i=1:NS
    alfa(i)=(1+(0.37464+1.54226*w(i)-0.26992*w(i)^2)*(1-(Treac/TC(i))^0.5))^2;
end
for i=1:NS
    A(i)=0.45726*R^2*TC(i)^2*alfa(i)/PC(i);
end
x = [eps/n0 eps/n0 (ninCO-eps)/n0 (ninH2O-eps)/n0];
AM=0;
```

```

for i=1:NS
    for j=1:NS
        AM=AM+x(i)*x(j)*(1-K(i,j))*(A(i)*A(j))^0.5;
    end
end
AA=AM*Preac/R^2/Treac^2;
BM=0;
for i=1:NS
    BM=BM+x(i)*0.0778*R*TC(i)/PC(i);
end
B=BM*Preac/R/Treac;
nuik=[1 1 -1 -1];
G=R*Treac*((dG-dH)/R/Tref+dH/R/Treac+1/Treac*quad(CP,Tref,Treac)-
quad(CPOT,Tref,Treac));
KK=exp(-G/R/Treac);
Z=roots([1 -(1-B) (AA-2*B-3*B^2) -(AA*B-B^2-B^3)]);
ZR = [];
for i=1:3
    if isreal(Z(i))
        ZR=[ZR Z(i)];
    end
end
Z=max(ZR);
for i=1:NS
    sumt=0;
    for j=1:NS
        sumt=sumt+x(j)*(1-K(i,j))*sqrt(A(i)*A(j));
    end
    t1=0.0778*R*TC(i)/PC(i)/BM;
    fi(i)=exp(t1*(Z-1)-log(Z-B)-AA/2/B/sqrt(2)*(2*sumt/AM-
t1*log((Z+(1+sqrt(2))*B)/(Z+(1-sqrt(2))*B)));
end
KT=1;
for i=1:NS
    KT = KT * power(x(i)*fi(i),nuik(i));
end
F = KK-KT;
eps
end

```

Ek-2 SGYD Reaksiyonu için Stokiyometrik Olmayan Modelin Matlab Programı

Ana Program

```
clc
species = {'H2' 'CO2' 'CO' 'H2O'};
eps=0;
Aeq = [0 1 1 0 %karbon denkliği
       2 0 0 2 % hidrojen denkliği
       0 2 1 1]; % oksijen denkliği
beq = [1 4 3];
LB = [0 0 0 0];
n0 = [5.8 5.8 1.5 1.5]; % başlangıç değeri
options = optimset('Algorithm','sqp');
[n fval] = fmincon(@Sgnon,n0,[],[],Aeq,beq,LB,[],[],options);
1-n(3)
x=n/sum(n);
t=x(1)+x(2)+x(3);
xt=x/t;
```

Alt Program

```
function G = Sgnon(nj)
T=sym('T');
R = 8.314;
NS=4;
Tref=25+273;
P0=101325;
Preac=280*10^5;
Treac=1300;
CP1=@(T)27.01+3.508*10^-3*T+0.69*10^5*T.^-2;
CP2=@(T)45.369+8.688*10^-3*T-9.619*10^5*T.^-2;
CP3=@(T)28.068+4.631*10^-3*T-0.2577*10^5*T.^-2;
CP4=@(T)28.849+12.055*10^-3*T+1.006*10^5*T.^-2;
CPOT1=@(T)27.01*T.^-1+3.508*10^-3+0.69*10^5*T.^-3;
CPOT2=@(T)45.369*T.^-1+8.688*10^-3-9.619*10^5*T.^-3;
CPOT3=@(T)28.068*T.^-1+4.631*10^-3-0.2577*10^5*T.^-3;
CPOT4=@(T)28.849*T.^-1+12.055*10^-3+1.006*10^5*T.^-3;
CP={CP1, CP2, CP3, CP4};
CPOT={CPOT1, CPOT2, CPOT3, CPOT4};
hf=[0 -393505 -110541 -241826];
sf=[130.679 213.769 197.661 188.834];
VC=[0.000064 0.000094 0.000093 0.000056];
w=[0 0.228 0.066 0.344];
TC=[33.19 304.21 132.92 647.13];
PC=[1.31*10^6 7.38*10^6 3.5*10^6 22.06*10^6];
for i=1:NS
```

```

for j=1:NS
    K(i,j)=1-8*(VC(i)*VC(j))^0.5/(VC(i)^(1/3)+VC(j)^(1/3))^3;
end
end
for i=1:NS
    alfa(i)=(1+(0.37464+1.54226*w(i)-0.26992*w(i)^2)*(1-(Trec/TC(i))^0.5))^2;
end
for i=1:NS
    A(i)=0.45726*R^2*TC(i)^2*alfa(i)/PC(i);
end
Enj = sum(nj);
xj=nj/Enj;
AM=0;
for i=1:NS
    for j=1:NS
        AM=AM+xj(i)*xj(j)*(1-K(i,j))*(A(i)*A(j))^0.5;
    end
AA=AM*Preac/R^2/Trec^2;
BM=0;
for i=1:NS
    BM=BM+xj(i)*0.0778*R*TC(i)/PC(i);
end
B=BM*Preac/R/Trec;
Z=max(roots([1 -(1-B) (AA-2*B-3*B^2) -(AA*B-B^2-B^3)]));
for i=1:NS
    sumt=0;
    for j=1:NS
        sumt=sumt+xj(j)*(1-K(i,j))*sqrt(A(i)*A(j));
    end
    t1=0.0778*R*TC(i)/PC(i)/BM;
    fi(i)=exp(t1*(Z-1)-log(Z-B)-AA/2/B/sqrt(2)*(2*sumt/AM-
        t1)*log((Z+(1+sqrt(2))*B)/(Z+(1-sqrt(2))*B)));
end
for i=1:NS
    f(i)=Preac*fi(i)*xj(i);
end
for i=1:NS
    mu0(i)=hf(i)+quad(CP{i},Tref,Trec)-Trec*sf(i)-
        Trec*quad(CPOT{i},Tref,Trec);
end
class(f);
for i=1:NS
    mu(i)=mu0(i)+R*Trec*log(f(i)/P0);
end
vpa(mu);
G = sum(nj.*mu);
vpa(G);
end

```

Ek-3 SKSG Süreci için Stokiyometrik Olmayan Modelin Matlab Programı

Ana Program

```
clc
species = {'H2' 'CO2' 'CO' 'CH4' 'H2O' 'C2H4' 'C2H6' 'C3H6' 'C3H8' 'O2' 'N2'
'NO' 'N2O' 'NO2' 'NH3' 'SO2' 'H2S' 'C6H6' 'C6H6O' 'CH3COOH' 'C' };
eps=0;
Aeq = [0 1 1 1 0 2 2 3 3 0 0 0 0 0 0 0 0 0 6 6 2 1 %karbon denkliği
2 0 0 4 2 4 6 6 8 0 0 0 0 0 3 0 2 6 6 4 0 % hidrojen denkliği
0 2 1 0 1 0 0 0 0 2 0 1 1 2 0 2 0 0 1 2 0 % oksijen denkliği
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 2 1 2 1 1 0 0 0 0 0 0 % azot denkliği
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1 0 0 0 0]; % kükürt denkliği
carbon=[0.100417 0.803333333 1.205 1.606666667 2.008333333 2.41
2.811666667 3.213333333 3.615 4.016666667];
hydrogen=[10.98458 10.09888889 9.592777778 9.086666667 8.580555556
8.074444444 7.568333333 7.062222222 6.556111111 6.05];
oxygen=[5.4872 5.008819444 4.735451389 4.462083333 4.188715278
3.915347222 3.641979167 3.368611111 3.095243056 2.821875];
nitrogen=[0.003357143 0.006714286 0.010071429 0.013428571 0.016785714
0.020142857 0.0235 0.026857143 0.030214286 0.033571429];
sulfur=[0.000396875 0.00079375 0.001190625 0.0015875 0.001984375
0.00238125 0.002778125 0.003175 0.003571875 0.00396875];
per=1;
beq = [carbon(per) hydrogen(per) oxygen(per) nitrogen(per) sulfur(per)];
LB = [0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0];
n0 = [0.5 0.3 0.05 0.01 0.8 0.005 0.005 0.005 0.005 0.005 0.005 0.005
0.005 0.005 0.005 0.005 0.005 0.005 0.1]; % başlangıç değeri
options = optimset('Algorithm','sqp');
[n fval] = fmincon(@meyvec,n0,[],[],Aeq,beq,LB,[],[],options)
x=n/sum(n);
t=sum(x)-x(5);
xt=x/t
```

Alt Program

```
function G = meyvec(nj)
T=sym('T');
R = 8.314;
NS=20;
Tref=25+273;
P0=101325;
Preac=240*10^5;
Treat=600+273;
CP1=@(T)27.01+3.508*10^-3*T+0.69*10^5*T.^-2;
CP2=@(T)45.369+8.688*10^-3*T-9.619*10^5*T.^-2;
CP3=@(T)28.068+4.631*10^-3*T-0.2577*10^5*T.^-2;
```


CP4=@(T)14.15+75.499*10⁻³*T-17.99*10⁻⁶*T.²;
 CP5=@(T)28.849+12.055*10⁻³*T+1.006*10⁵*T.⁻²;
 CP6=@(T)11.839+119.672*10⁻³*T-36.515*10⁻⁶*T.²;
 CP7=@(T)9.403+159.84*10⁻³*T-46.234*10⁻⁶*T.²;
 CP8=@(T)13.61+188.778*10⁻³*T-57.491*10⁻⁶*T.²;
 CP9=@(T)10.085+239.3185*10⁻³*T-73.363*10⁻⁶*T.²;
 CP10=@(T)30.255+4.2068*10⁻³*T-1.887*10⁵*T.⁻²;
 CP11=@(T)27.27+4.93*10⁻³*T+0.3325*10⁵*T.⁻²;
 CP12=@(T)28.16+5.229*10⁻³*T+0.1164*10⁵*T.⁻²;
 CP13=@(T)44.297+10.093*10⁻³*T-7.715*10⁵*T.⁻²;
 CP14=@(T)41.42+9.935*10⁻³*T-6.585*10⁵*T.⁻²;
 CP15=@(T)29.747+25.108*10⁻³*T-1.546*10⁵*T.⁻²;
 CP16=@(T)47.38+6.659*10⁻³*T-8.4387*10⁵*T.⁻²;
 CP17=@(T)32.68+12.388*10⁻³*T-1.9288*10⁵*T.⁻²;
 CP18=@(T)-1.7127+324.778 *10⁻³*T-110.584 *10⁻⁶*T.²;
 CP19=@(T)24.335+106*10⁻³*T+9*10⁻⁴*T.²-2*10⁻⁶*T.³+10⁻⁹*T.⁴-
 3*10⁻¹³*T.⁵;
 CP20=@(T)40.297-641*10⁻⁴*T+7*10⁻⁴*T.²-10⁻⁶*T.³+7*10⁻¹⁰*T.⁴-
 2*10⁻¹³*T.⁵;
 CP21=@(T)14.724+6.41*10⁻³*T-7.208*10⁵*T.⁻²;
 CPOT1=@(T)27.01*T.⁻¹+3.508*10⁻³+0.69*10⁵*T.⁻³;
 CPOT2=@(T)45.369*T.⁻¹+8.688*10⁻³-9.619*10⁵*T.⁻³;
 CPOT3=@(T)28.068*T.⁻¹+4.631*10⁻³-0.2577*10⁵*T.⁻³;
 CPOT4=@(T)14.15*T.⁻¹+75.499*10⁻³-17.99*10⁻⁶*T;
 CPOT5=@(T)28.849*T.⁻¹+12.055*10⁻³+1.006*10⁵*T.⁻³;
 CPOT6=@(T)11.839*T.⁻¹+119.672*10⁻³-36.515*10⁻⁶*T;
 CPOT7=@(T)9.403*T.⁻¹+159.84*10⁻³-46.234*10⁻⁶*T;
 CPOT8=@(T)13.61*T.⁻¹+188.778*10⁻³-57.491*10⁻⁶*T;
 CPOT9=@(T)10.085*T.⁻¹+239.3185*10⁻³-73.363*10⁻⁶*T;
 CPOT10=@(T)30.255*T.⁻¹+4.2068*10⁻³-1.887*10⁵*T.⁻³;
 CPOT11=@(T)27.27*T.⁻¹+4.93*10⁻³+0.3325*10⁵*T.⁻³;
 CPOT12=@(T)28.16*T.⁻¹+5.229*10⁻³+0.1164*10⁵*T.⁻³;
 CPOT13=@(T)44.297*T.⁻¹+10.093*10⁻³-7.715*10⁵*T.⁻³;
 CPOT14=@(T)41.42*T.⁻¹+9.935*10⁻³-6.585*10⁵*T.⁻³;
 CPOT15=@(T)29.747*T.⁻¹+25.108*10⁻³-1.546*10⁵*T.⁻³;
 CPOT16=@(T)47.38*T.⁻¹+6.659*10⁻³-8.4387*10⁵*T.⁻³;
 CPOT17=@(T)32.68*T.⁻¹+12.388*10⁻³-1.9288*10⁵*T.⁻³;
 CPOT18=@(T)-1.7127*T.⁻¹+324.778 *10⁻³-110.584 *10⁻⁶*T;
 CPOT19=@(T)24.335*T.⁻¹+106*10⁻³+9*10⁻⁴*T-2*10⁻⁶*T.²+10⁻⁹*T.³-
 3*10⁻¹³*T.⁴;
 CPOT20=@(T)40.297*T.⁻¹-641*10⁻⁴+7*10⁻⁴*T-10⁻⁶*T.²+7*10<sup>-
 10</sup>*T.³-2*10⁻¹³*T.⁴;
 CPOT21=@(T)14.724*T.⁻¹+6.41*10⁻³-7.208*10⁵*T.⁻³;
 CP={CP1, CP2, CP3, CP4, CP5, CP6, CP7, CP8, CP9, CP10, CP11, CP12, CP13,
 CP14, CP15, CP16, CP17, CP18, CP19, CP20, CP21};
 CPOT={CPOT1, CPOT2, CPOT3, CPOT4, CPOT5, CPOT6, CPOT7, CPOT8,
 CPOT9, CPOT10, CPOT11, CPOT12, CPOT13, CPOT14, CPOT15, CPOT16,
 CPOT17, CPOT18, CPOT19, CPOT20, CPOT21};

```

hf=[0 -393505 -110541 -74863 -241826 52467 -84684 53220 -103926 0 0 90200
82050 33180 -46110 -296830 -20630 82930 -96360 -438141 0];
sf=[130.679 213.769 197.661 186.213 188.834 219.33 229.6 238.01 269.67 205.0
191.5 210.7 219.96 240.0 192.3 248.1 205.7 269.01 314.81 238.36 5.7];
VC=[0.0000647 0.0000942 0.0000906 0.000099 0.000056 0.000131 0.0001462
0.000183 0.0001987 0.0000735 0.0000861 0.0000577 0.0000977 0.0001699
0.0000723 0.000122 0.0000985 0.0002566 0.000229 0.0001797 0.0000188];
w=[-0.2320 0.22487 0.03707 0.01063 0.34389 0.0864 0.1002 0.1422 0.15292
0.02131 0.04 0.607 0.1611 0.86 0.25 0.264 0.094 0.21047 0.444 0.467 0.32684];
TC=[33.172 304.169 134.464 190.562 647.296 282.34 305.37 364.99 369.56
154.64 128.46 180.0 309.57 431.4 405.6 430.64 373.5 561.99 694.3 592.0 6810.0
];
PC=[1.239*10^6 7.378280*10^6 3.77423*10^6 4.60779*10^6 22.1402*10^6
5.04*10^6 4.88*10^6 4.59*10^6 4.26*10^6 5.04*10^6 3.09*10^6 6.48*10^6
7.24*10^6 10.13*10^6 11.277*10^6 7.884*10^6 8.963*10^6 4.897*10^6
6.13*10^6 5.786*10^6 223*10^6];
for i=1:NS
    for j=1:NS
        K(i,j)=1-8*(VC(i)*VC(j))^0.5/(VC(i)^(1/3)+VC(j)^(1/3))^3;
    end
end
for i=1:NS
    alfa(i)=(1+(0.37464+1.54226*w(i)-0.26992*w(i)^2)*(1-(Treat/TC(i))^0.5))^2;
end
for i=1:NS
    A(i)=0.45724*R^2*TC(i)^2*alfa(i)/PC(i);
end
Enj = sum(nj);
xj=nj/Enj;
AM=0;
for i=1:NS
    for j=1:NS
        AM=AM+xj(i)*xj(j)*(1-K(i,j))*(A(i)*A(j))^0.5;
    end
end
AA=AM*Preac/R^2/Treac^2;
BM=0;
for i=1:NS
    for j=1:NS
        BM=BM+xj(i)*xj(j)*((0.0778*R*TC(i)/PC(i))+(0.0778*R*TC(j)/PC(j)))/2.0;
    end
end
B=BM*Preac/R/Treac;
Z=max(roots([1 -(1-B) (AA-2*B-3*B^2) -(AA*B-B^2-B^3)]));
for i=1:NS
    sumt=0;
    for j=1:NS
        sumt=sumt+xj(j)*(1-K(i,j))*sqrt(A(i)*A(j));
    end
end

```

```

end
sumb=0;
for j=1:NS
    sumb=sumb+xj(j)*((0.0778*R*TC(i)/PC(i))+(0.0778*R*TC(j)/PC(j)))/2.0;
end
BIS=2.0*sumb-BM;
fi(i)=exp(BIS/BM*(Z-1)-log(Z-B)-AA/2.828/B*(2.0*sumt/AM-
BIS/BM)*log((Z+(1+sqrt(2))*B)/(Z+(1-sqrt(2))*B)));
end
for i=1:NS
    f(i)=Preac*fi(i)*xj(i);
end
for i=1:NS+1
    mu0(i)=hf(i)+quad(CP{i},Tref,Treac)-Treac*sf(i)-
Treac*quad(CPOT{i},Tref,Treac);
end
for i=1:NS
    mu(i)=mu0(i)+R*Treac*log(f(i)/P0);
end
i=NS+1;
mu(i)=mu0(i)+VC(i)*(Preac-P0);
vpa(mu);
G = sum(nj.*mu);
vpa(G);
end

```