



**AYÇEKİRDEĞİ KÜSPESİNİN
GAZLAŞTIRILMASIYLA
HİDROJENCE ZENGİN
GAZ ÜRETİMİ VE
ASPEN SİMÜLASYONU
Yüksek Lisans Tezi**

Tolga Kaan KANATLI

Eskişehir 2019

**AYÇEKİRDEĞİ KÜSPESİNİN GAZLAŞTIRILMASIYLA
HİDROJENCE ZENGİN GAZ ÜRETİMİ
VE ASPEN SİMÜLASYONU**

Tolga Kaan KANATLI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Nezihe AYAS

Eskişehir
Eskişehir Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Temmuz 2019

Bu tez çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1708F484 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Tolga Kaan KANATLI'nın "Ayçekirdeği küspesinin gazlaştırılmasıyla hidrojen zengin gaz üretimi ve Aspen simülasyonu" başlıklı tezi 12/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Nezihe AYAS	
Üye	: Prof Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ	
Üye	: Prof Dr. Ömer Mete KOÇKAR	

Prof. Dr. Murat TANIŞLI
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

AYÇEKİRDEĞİ KÜSPESİNİN GAZLAŞTIRILMASIYLA HİDROJENCE ZENGİN GAZ ÜRETİMİ VE ASPEN SİMÜLASYONU

Tolga Kaan KANATLI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Temmuz 2019

Danışman: Prof. Nezihe AYAS

Bu çalışmada, ayçiçek yağı fabrikalarının bir atığı olan ayçekirdeği küspesi gazlaştırılarak hidrojen zengin gaz ürün elde edilmiştir. Gazlaştırma işlemi için kesikli çalışan doğrudan gazlaştırma reaktörü ile sürekli akışlı katalitik buhar reforming reaktörü kullanılmıştır.

Doğrudan gazlaştırma reaktöründe sıcaklık (650, 750 ve 850 °C), hava besleme hızı (1, 2, 3 ve 4 L/sa) ve katalizör (K_2CO_3) oranının (ağ. %0, 20 ve 40) gaz ürün verimine etkisi incelenmiştir. En uygun gaz verimi 5,45 mol H_2 /kg biyokütle olarak bulunmuştur.

İki kademeli gazlaştırma işlemi için öncelikle biyokütle sıvılaştırılmıştır. Bu deneylerde, sıcaklık (200, 300 ve 350 °C), reaksiyon süresi (15, 30 ve 60 dk), su:biyokütle oranı (ağ. 10:1, 20:1 ve 50:1) ve katalizör (NaOH) oranının (ağ. %0, 10, 20 ve 30) sıvı ve gaz verimine etkisi incelenmiştir. En yüksek hidrojen verimi 5,55 mol H_2 /kg biyokütle olarak bulunmuştur. Bu koşulda elde edilen sıvı ürüne katalitik buhar reformingi yapılmıştır.

Katalitik buhar reformingi işleminde %30'luk Ni/Al_2O_3 katalizör kullanılmıştır. Sıcaklık (600, 700, 800 °C) ve su:sıvılaştırma ürünü oranının (hacimce 3:3, 8:3, 16:3 ve 24:3) gaz verimine etkisi incelenmiş olup, bu verimler Aspen simülasyonu ile kıyaslanmıştır. En yüksek hidrojen verimi 37,49 mol H_2 /kg biyokütle olarak bulunmuş olup, sıvılaştırma sırasında oluşan hidrojen ile birlikte düşünüldüğünde 43,03 mol H_2 /kg biyokütlelik verim elde edilmiştir. Denenen parametrelerin gaz verimlerine etkisi, aspen simülasyonundakiyle benzerdir.

Anahtar Sözcükler: Biyokütle, Hidrojen, Gazlaştırma, Sıvılaştırma, Buhar reformingi.

ABSTRACT

HYDROGEN RICH GAS PRODUCTION THROUGH THE GASIFICATION OF SUNFLOWER SEED PULP AND ASPEN SIMULATION

Tolga Kaan KANATLI

Department of Chemical Engineering
Programme in Unit Operations and Thermodynamics
Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, July 2019

Supervisor: Prof. Nezihe AYAS

In this work, sunflower meal, a waste product of sunflower oil factories, was gasified in order to produce hydrogen-rich gaseous products. For the gasification process, a batch direct gasifier and a continuous steam reformer was used.

With the direct gasifier, effect of temperature (650, 750 and 850 °C), air feed rate (1, 2, 3 and 4 L/h) and catalyst (K_2CO_3) ratio (0, 20, 40 wt%) on the gaseous product yield was investigated. The most suitable hydrogen yield was observed to be 5.55 mol H_2 /kg biomass.

For the two step gasification process, biomass was first liquefied. At these experiments, effect of temperature (200, 300 and 350 °C), reaction time (15, 30 and 60 min), water:biomass ratio (wt. 10:1, 20:1 and 50:1) and catalyst (NaOH) ratio (0, 10, 20 and 30 wt%) on liquid and gas yields were investigated. Highest hydrogen yield was 5.45 mol H_2 /kg biomass. Steam reforming was performed on the liquid product that was produced on this condition.

30% Ni/ Al_2O_3 catalyst was used in catalytic steam reforming experiments. Effect of temperature (600, 700, 800 °C) and water:liquid product ratio (3:3, 8:3, 16:3 and 24:3 by volume) on gas yields were investigated, and the acquired data was compared to the results of Aspen simulation. Highest hydrogen yield was found to be 37,49 mol H_2 /kg liquid product and when the hydrogen that was produced during liquefaction is added to it a total hydrogen yield of 43,03 mol H_2 /kg biomass was achieved. Effect of the tested parameters on gas yields are similar to what the aspen simulation calculated.

Keywords: Biomass, Hydrogen, Gasification, Liquefaction, Steam reforming.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam kapsamında bana büyük yardımları olmuş sevgili danışman hocam Prof. Dr. Nezihe Ayas'a, başta Serkan Karadeniz olmak üzere bütün laboratuvar arkadaşlarıma, yüksek lisans öğrenimim sırasında desteklerini esirgememiş olan sevgili aileme ve sevgili dostum Eren İlhan'a çok teşekkür ederim.



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Tolga Kaan KANATLI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. ENERJİ.....	2
2.1. Fosil Yakıt Tabanlı Enerji Kaynakları	2
2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları	2
3. BİYOKÜTLE	4
3.1. Yaygın Biyokütle Tipleri ve Kaynakları	4
3.2. Biyokütlenin Bileşimi	4
3.2.1. Selüloz	5
3.2.2. Hemiselüloz	5
3.2.3. Lignin.....	6
3.3. Ayçekirdeği ve Küspesi.....	7
3.3.1. Ayçekirdeğinin kabuğunun ayrılması.....	9
3.3.2. Yağ ekstraksiyonu	9
3.3.3. Ayçekirdeği küspesinin kurutulması	9
3.4. Biyokütlenin Dönüşüm Yöntemleri	10
3.4.1. Piroliz.....	10
3.4.2. Yanma	10
3.4.3. Sıvılaştırma.....	11
3.4.4. Fermantasyon.....	12

	<u>Sayfa</u>
3.4.5. Gazlaştırma	13
3.4.5.1. <i>Gazlaştırma sırasında gerçekleşen reaksiyonlar</i>	14
3.4.5.2. <i>Gazlaştırma sonucu elde edilen gazların sınıflandırılması</i>	15
3.4.5.3. <i>Gazlaştırıcı tipleri</i>	16
4. HİDROJEN	18
4.1. Hidrojen Kaynakları ve Üretim Yöntemleri	18
4.1.1. Fosil yakıtlar.....	19
4.1.2. Biyokütle.....	19
4.1.3. Su.....	19
4.1.4. Metal hidrürler	20
4.1.5. Biyolojik kaynaklar	20
4.1.6. Dolaylı hidrojenasyon.....	20
4.2. Hidrojenin Kullanım Alanları	20
4.2.1. Amonyak üretimi	21
4.2.2. Petrol rafinerilerinde kullanımı	21
4.2.3. Metanol üretimi	22
4.2.4. Sentetik yakıt üretimi	22
4.2.5. İçten yanmalı motorlarında kullanımı.....	22
4.2.6. Yakıt hücrelerinde kullanımı.....	23
5. LİTERATÜRDEKİ ÇALIŞMALAR	24
5.1. Ayçekirdeği Küspesiyle Yapılan Çalışmalar	24
5.2. Doğrudan Gazlaştırma	24
5.3. Sulu Ortamda Biyokütlenin Sıvılaştırılması.....	25
5.4. Sıvılaştırılmış Biyokütlenin Gazlaştırılması	26
5.5. Katalitik Buhar Reformingi	26
5.6. Aspen Simülasyonu	27

	<u>Sayfa</u>
6. MATERYAL VE YÖNTEM.....	28
6.1. Materyaller	28
6.2. Kullanılan Cihazlar.....	28
6.3. Yöntem	29
6.3.1. Ayçekirdeği küspesinin kül içeriğinin belirlenmesi.....	29
6.3.2. Elementel analiz ile empirik formül belirlenmesi.....	30
6.3.3. Ayçekirdeği küspesinin termogravimetrik analizi	31
6.3.4. Ayçekirdeği küspesinin kimyasal analizi.....	31
6.3.4.1. <i>Ekstraktif analizi</i>	31
6.3.4.2. <i>Hemiselüloz miktarı tayini</i>	32
6.3.4.3. <i>Lignin miktarı tayini</i>	32
6.3.4.4. <i>Selüloz miktarı tayini</i>	32
6.3.4.5. <i>Nem miktarı tayini</i>	32
6.3.4.6. <i>Yağ miktarı tayini</i>	33
6.3.5. Sıvı ürün içeriğinin GC-MS ile belirlenmesi	33
6.3.6. Gaz ürün kompozisyonunun mikro-GC ile belirlenmesi.....	33
6.3.7. Gaz ürünlerin üst ısı değeri belirlenmesi.....	34
6.3.8. Ayçekirdeği küspesinin doğrudan gazlaştırılması.....	35
6.3.8.1. <i>Gaz ürün veriminin hesaplanması</i>	37
6.3.9. Ayçekirdeği küspesinin iki basamaklı gazlaştırılması.....	38
6.3.9.1. <i>Ayçekirdeği küspesinin sıvılaştırılması</i>	38
6.3.9.2. <i>Sıvı ürünün buhar reformingi ile gazlaştırılması</i>	42
7. SONUÇLAR.....	46
7.1. Ayçekirdeği Küspesi ve Ürünlerin Karakterizasyonu.....	46
7.1.1. Ayçekirdeği küspesinin empirik formülü	47
7.1.2. Gazlaştırma ürünlerinin empirik formülü	47

7.1.3.	Ayçekirdeği küspesinin termogravimetrik analiz sonuçları.....	47
7.1.4.	Sıvılaştırma ürününün GC-MS sonuçları	48
7.2.	Doğrudan Gazlaştırma	49
7.2.1.	Reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	49
7.2.2.	Kuru hava akış hızının etkisi	51
7.2.3.	Katalizör oranının etkisi	52
7.3.	İki Basamaklı Gazlaştırma.....	56
7.3.1.	Yüksek basınçlı reaktörde sıvılaştırma	56
7.3.1.1.	<i>Su oranının etkisi</i>	56
7.3.1.2.	<i>Reaksiyon süresinin etkisi</i>	58
7.3.1.3.	<i>Reaksiyon sıcaklığının etkisi</i>	60
7.3.1.4.	<i>Katalizör oranının etkisi</i>	62
7.3.1.5.	<i>En uygun sıvı ürünün ve empirik formülünün belirlenmesi..</i>	64
7.3.2.	Sıvı ürünün gazlaştırılması	68
7.3.2.1.	<i>Katalizörsüz gazlaştırma</i>	68
7.3.2.2.	<i>Katalizörlü gazlaştırma</i>	69
7.3.3.	Toplam verim	73
8.	ASPEN SİMÜLASYONU	74
8.1.	Temel Yöntemler	74
8.1.1.	Aspen'e kimyasalların girilmesi	74
8.1.2.	Akım verilerinin girilmesi.....	75
8.1.3.	Oluşan reaksiyonların belirlenmesi	76
8.1.4.	Hassasiyet analizi	77
8.1.5.	Modellerde kullanılan reaktör tipleri	77
8.2.	Denenen modeller	79
8.2.1.	Model 1	79

	<u>Sayfa</u>
8.2.1.1. <i>Sonuçlar</i>	80
8.2.2. Model 2	82
8.2.2.1. <i>Sonuçlar</i>	82
8.2.3. Model 3	84
8.2.4. Sonuçlar	87
8.3. Modellerin karşılaştırılması	88
9. SONUÇ VE TARTIŞMA	92
KAYNAKÇA	94
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 3.1 Yaygın biyokütle kaynakları	4
Çizelge 4.1 Hidrojenin fiziksel özellikleri	18
Çizelge 6.1 Deneyisel çalışmalarda kullanılan cihazlar	28
Çizelge 6.2 μ -GC cihazının çalışma ve analiz koşulları	34
Çizelge 6.3 Deneylerde açığa çıkan gaz bileşenlerin ısı değerleri	34
Çizelge 6.4 Doğrudan gazlaştırma işleminde gaz ürün veriminin hesabında kullanılan değişkenler	37
Çizelge 6.5 Yüksek basınçlı reaktörde gaz verimlerinin hesaplanması için kullanılan değişkenler	40
Çizelge 6.6 Sıvılaştırma ürünlerinin empirik formülleri	41
Çizelge 6.7 Gaz bileşen verimleri ve akış hızlarının hesaplanmasında kullanılan değişkenler	44
Çizelge 7.1 Ayçekirdeği küspesinin karakterizasyon sonuçları	46
Çizelge 7.2 Sıvı ürünün DCM’de çözünen fazının GC-MS sonuçları	49
Çizelge 7.3 Sıcaklığın gaz ürün verimi ve ürünlerin dağılımına etkisi (3 L/sa hava akış hızı, katalizörsüz)	49
Çizelge 7.4 Kuru hava akış hızının gaz ürün verimi ve ürünlerin dağılımına etkisi (ağırlıkça %20 K ₂ CO ₃ , 650 °C)	51
Çizelge 7.5 Katalizör oranının gaz ürün verimi ve ürünlerin dağılımına etkisi (650 °C, 3 L/sa kuru hava akış hızı)	53
Çizelge 7.6 Sıcaklığın gaz ürün verimi ve ürünlerin dağılımına etkisi (%20 K ₂ CO ₃ , 3 L/sa kuru hava akış hızı)	54
Çizelge 7.7 Su:Biyokütle oranının gaz ürün verimi ve ürünlerin dağılımına etkisi (60 dk, %10 NaOH, 300 °C, 100-140 bar)	56
Çizelge 7.8 Reaksiyon süresinin gaz ürün verimi ve ürünlerin dağılımına etkisi (300 °C, %10 NaOH, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar)	58
Çizelge 7.9 Reaksiyon sıcaklığının gaz ürün verimi ve ürünlerin dağılımına etkisi (60 dk, %10 NaOH, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar)	60
Çizelge 7.10 Katalizör oranının gaz ürün verimi ve ürünlerin dağılımına etkisi (60 dk, 300 °C, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar)	62
Çizelge 7.12 Gaz ürünündeki elementlerin miktarları	66
Çizelge 7.14 Reaksiyona giren ve çıkanlar arasındaki fark	67
Çizelge 7.15 Sulu fazdaki elementlerin molar oranı	67

Çizelge 7.16 Biyo-yagın içerdigi element miktarı.....	67
Çizelge 7.17 Katalizörsüz buhar reformingi sonuçları (0,1 L/dk hava akış hızı, 800 °C sıcaklık).....	68
Çizelge 7.18 Katalitik buhar reformingi deneyinin bileşen konsantrasyonları ve verimleri	69
Çizelge 7.19 Katalitik buhar reformingi deneyinin 800 °C'deki çıkış hızları	72
Çizelge 8.1 Sisteme giren akımların akış hızı ve içerikleri	75
Çizelge 8.2 Simülasyonlarda kullanılan reaktör tipleri	78
Çizelge 8.3 Model 1'de elde edilmiş olan teorik verimlerin deneysel verimlere oranı	81
Çizelge 8.4 Model 2'de elde edilmiş olan teorik verilerin deneysel verilere oranı.....	83
Çizelge 8.5 Ayırıcıların konfigürasyonunun gaz bileşen akış hızlarına etkisi	86
Çizelge 8.7 Model 3'de elde edilmiş olan teorik verilerin deneysel verilere oranı.....	87
Çizelge 8.8 Simülasyon sonuçlarının deneysel verilere oranlarının kıyaslanması.....	88
Çizelge 8.9 Model 1 için kullanılabilir olacak olan düzeltme katsayıları	88
Çizelge 8.10 Düzeltilmiş teorik verimlerin deneysel verimlere oranı	89

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Dünyadaki enerji kaynaklarının tüketim oranı	2
Şekil 2.2 Dünyadaki yenilenebilir enerji kaynaklarının dağılım oranı	3
Şekil 2.3 Enerji üretiminde kullanılan biyokütle türlerinin dağılım oranı.....	3
Şekil 3.1 Selülozun yapısı.....	5
Şekil 3.2 Hemiselülozun yapısı	6
Şekil 3.3 Ligninin bileşimini oluşturan maddeler.....	6
Şekil 3.4 (a) Ayçiçeği (b) Ayçekirdeği	7
Şekil 3.5 İllere göre ayçiçek üretim miktarları	8
Şekil 3.6 Ayçekirdeği küspesi	8
Şekil 3.7 Temel gazlaştırma yöntemleri	13
Şekil 4.1 Hidrojenin başlıca kullanım alanları	21
Şekil 4.2 Hidrojen yakıt hücresinin kesiti	23
Şekil 6.1 Ayçekirdeği küspesine uygulanan yöntemlerin akış şeması	29
Şekil 6.2 Kullanılan mikro-gaz kromatografi cihazı	33
Şekil 6.3 Borusal gazlaştırma reaktörü	35
Şekil 6.4 Doğrudan gazlaştırma sisteminin şeması	36
Şekil 6.5 Sıvılaştırma reaktörü	39
Şekil 6.6 Sürekli akışlı buhar reforming reaktörü	42
Şekil 6.7 Sürekli gazlaştırma reaktörünün şeması	43
Şekil 6.8 Sıvı ürünün gazlaştırılması deneylerinde izlenen prosedür.....	43
Şekil 7.1 Biyokütlenin TGA eğrisi	47
Şekil 7.2 Biyokütlenin DTG eğrisi	48
Şekil 7.3 Sıcaklığın gaz verimine etkisi (3 L/sa hava akış hızı, katalizörsüz).....	50
Şekil 7.4 Sıcaklığın ürün faz dağılımına etkisi (3 L/sa hava akış hızı, katalizörsüz).....	50
Şekil 7.5 Kuru hava akış hızının gaz verimine etkisi (ağırlıkça %20 K ₂ CO ₃ , 650 °C).....	51
Şekil 7.6 Kuru hava akış hızının ürün faz dağılımına etkisi (ağırlıkça %20 K ₂ CO ₃ , 650 °C).....	52
Şekil 7.7 K ₂ CO ₃ : biyokütle oranının gaz verimine etkisi (650 °C, 3 L/sa kuru hava akış hızı)	53

Şekil 7.8 K_2CO_3 : biyokütle oranının ürün faz dağılımına etkisi (650 °C, 3 L/sa kuru hava akış hızı)	54
Şekil 7.9 Sıcaklığın %20 katalizörlü ortamda gaz verimine etkisi (%20 K_2CO_3 , 3 L/sa kuru hava akış hızı)	55
Şekil 7.10 Sıcaklığın ürün faz dağılımına etkisi (%20 K_2CO_3 , 3 L/sa kuru hava akış hızı).....	55
Şekil 7.11 Su:Biyokütle oranının gaz verimine etkisi (60 dk, %10 NaOH, 300 °C, 100-140 bar).....	57
Şekil 7.12 Su:Biyokütle oranının sıvı ve gaz ürün miktarına etkisi (60 dk, %10 NaOH, 300 °C, 100-140 bar)	57
Şekil 7.13 Su:Biyokütle oranının katı ürün miktarına etkisi (60 dk, %10 NaOH, 300 °C, 100-140 bar).....	58
Şekil 7.14 Reaksiyon süresinin gaz verimine etkisi (300 °C, %10 NaOH, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar)	59
Şekil 7.15 Reaksiyon süresinin sıvı ve gaz ürün miktarına etkisi (300 °C, %10 NaOH, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar).....	59
Şekil 7.16 Reaksiyon süresinin katı ürün miktarına etkisi (300 °C, %10 NaOH, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar)	60
Şekil 7.17 Reaksiyon sıcaklığının gaz verimine etkisi (60 dk, %10 NaOH, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar)	61
Şekil 7.18 Reaksiyon sıcaklığının sıvı ve gaz ürün miktarına etkisi (60 dk, %10 NaOH, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar).....	61
Şekil 7.19 Reaksiyon sıcaklığının katı ürün miktarına etkisi (60 dk, %10 NaOH, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar)	62
Şekil 7.20 Katalizör oranının gaz verimine etkisi (60 dk, 300 °C, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar)	63
Şekil 7.21 Katalizör oranının sıvı ve gaz ürün miktarına etkisi (60 dk, 300 °C, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar)	64
Şekil 7.22 Katalizör oranının katı ürün miktarına etkisi (60 dk, 300 °C, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar)	64
Şekil 7.23 Katalizörsüz yapılan sürekli gazlaştırma reaksiyonlarının bileşen verimleri (0,1 L/dk hava akış hızı, 800 °C sıcaklık)	68
Şekil 7.24 Ni/ Al_2O_3 Katalizör eşliğinde yapılan buhar reformingi işleminde sıcaklık ve su oranının hidrojen verimine etkisi (0,1 L/dk hava akış hızı)	70
Şekil 7.25 Ni/ Al_2O_3 Katalizör eşliğinde yapılan buhar reformingi işleminde sıcaklık ve su oranının hidrokarbon verimine etkisi (0,1 L/dk hava akış hızı).....	70

Şekil 7.26 Ni/Al ₂ O ₃ Katalizör eşliğinde yapılan buhar reformingi işleminde sıcaklık ve su oranının CO ₂ verimine etkisi (0,1 L/dk hava akış hızı)	71
Şekil 7.27 Ni/Al ₂ O ₃ Katalizör eşliğinde yapılan buhar reformingi işleminde sıcaklık ve su oranının CO verimine etkisi (0,1 L/dk hava akış hızı).....	72
Şekil 8.1 Aspen’e kimyasalların tanımlanması.....	74
Şekil 8.2 Aspen’de biyo-yağın moleküler formülünün tanımlanması.....	75
Şekil 8.3 SVU akımının değerlerinin girilmesi	75
Şekil 8.4 Hassasiyet analizi verilerinin girilmesi.....	77
Şekil 8.5 Birinci simülasyonun akış şeması	80
Şekil 8.6 Birinci modelde reaktöre girilmiş olan reaksiyonlar	80
Şekil 8.7 Model 1’in davranışsal analizinin deneysel sonuçlarla karşılaştırılması	81
Şekil 8.8 İkinci simülasyonda reaktöre girilmiş olan reaksiyonlar.....	82
Şekil 8.9 Model 2’nin davranışsal analizinin deneysel sonuçlarla karşılaştırılması	83
Şekil 8.10 Üçüncü simülasyonun akım şeması.....	84
Şekil 8.11 Ayırıcılara uygulanan hassasiyet analizi	85
Şekil 8.12 Teorik ve gerçek hidrojen verimlerinin kıyaslanması	89
Şekil 8.13 Teorik ve deneysel CO verimlerinin kıyaslanması	90
Şekil 8.14 Teorik ve gerçek karbon dioksit verimlerinin kıyaslanması	90
Şekil 8.15 Teorik ve gerçek hidrokarbon verimlerinin kıyaslanması.....	91

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

\$	: ABD Doları
$\dot{m}$	: Kütlesel akış hızı
$\dot{n}$	: Molar akış hızı
$\dot{v}$	: Hacimsel akış hızı
v_i	: Stokiyometrik katsayı
°C	: Derece celcius
Å	: Angstrom
atm	: Atmosfer
ağ.	: Ağırlıkça
BKUTLE	: Biyokütle
C_nH_n	: Gaz ürünlerdeki hidrokarbonlar
C_p	: Isı kapasitesi
CSTR	: Sürekli karıştırmalı tank reaktör
DCM	: Diklorometan
dk	: Dakika
g	: Gram
G°	: Gibbs serbest enerjisi
H°	: Molar entalpi
HDS	: Hidrodesülfürizasyon
IGCC	: Entegre Gazlaştırıcı Kombine Çevrim [Integrated Gasification Combined Cycle]
hac.	: hacimce
J	: Joule
K	: Kelvin
K_D	: Reaksiyon denge sabiti

L	: Litre
m	: Kütle
m^3	: Metreküp
m_a	: Molekül ağırlığı
n	: Mol
NŞA	: Normal şartlar altında
P	: Basınç
P°	: Atmosferik basınç
Pa	: Paskal
R	: Gaz sabiti
s	: Saniye
S°	: Entropi
sa	: Saat
SNG	: Sentetik doğalgaz
SVÜ	: Sıvılaştırma sonucu oluşan sıvı ürün
T	: Sıcaklık
UNFCCC	: Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Sözleşmesi
V	: Hacim
w_i	: Kütle kesri
x_i	: Mol kesri
y_i	: Gaz fazdaki i maddesinin mol kesri
μ -GC	: Mikro gaz kromatogramı
ϕ_i	: Kısmi fugasite katsayısı
ρ	: Yoğunluk

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Sanayileşmenin artması ile insanoğlunun enerji ihtiyacı da artmıştır. Bu enerji ihtiyacının karşılanması için çeşitli kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılmaktadır. Britanya kökenli petrol şirketi BP'nin 2017 yılında yayınladığı rapora göre, günümüzde dünyanın enerji ihtiyacının çoğu petrol kaynaklı konvansiyonel yakıtlardan sağlanmaktadır [1].

Çoğu konvansiyonel yakıtın yanması sonucu karbondioksit, karbon monoksit, su ve yakıtta göre farklılık gösteren başka bileşikler açığa çıkar, ancak hidrojenin yanması sonucu sadece su açığa çıkmaktadır. Bu nedenle hidrojen çok temiz bir yakıt olarak görülmektedir. Günümüzde üretilen hidrojenin büyük çoğunluğu masraflı bir yöntem olan doğal gazın dönüştürülmesi (reforming) yöntemi ile üretilmektedir [2]. Bu yöntemler yerine, hidrojen yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyokütlenin piroliz, katalitik buhar reformingi veya gazlaştırma gibi yöntemler ile dönüştürülmesiyle de elde edilebilir [3].

Bu çalışmada hidrojen üretimi için biyokütle olarak ayçiçeği çekirdeğinin küspesi seçilmiştir. Ayçiçeği, gelecek vadeden bir biyokütle olup, ayçiçeği bitkisinin sapı, çekirdeği, çiçeği ve çekirdeğinin kabuğunun biyokütle olarak değerlendirilmesi adına onlarca çalışma bulunmaktadır. Ayçekirdeği küspesi, ayçiçek yağı üretimi sonrası açığa çıkan bir atık olup, çoğunlukla hayvan yemi ve yakacak olarak değerlendirilir. Ayçekirdeği küspesinden literatürde çoğunlukla Ayçiçek yağı pastası (sunflower oil cake) ve Ayçiçek öğünü (sunflower meal) olarak bahsedilmektedir. 2017 verilerine göre, ülkemizdeki ayçiçeği üretimi yıllık 1.964.385 ton'dur [4].

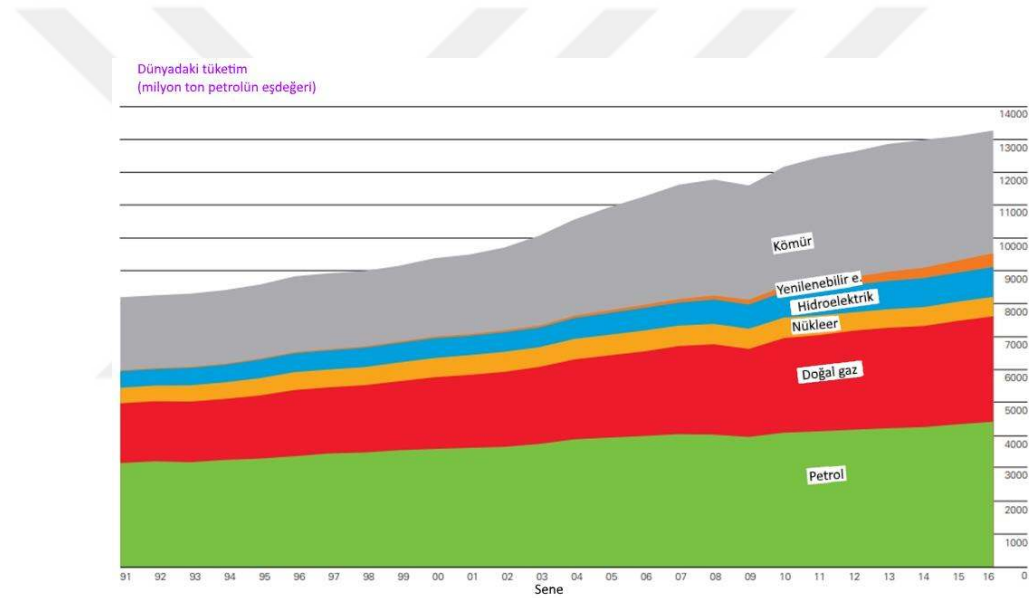
Bu çalışma kapsamında yapılmış olan pazar araştırmaları sonucunda, yüksek saflıktaki hidrojen gazının fiyatının yaklaşık 8 \$/kg H₂ olduğu, bunun da enerji üretimi bakımından değerlendirildiğinde 66,4 \$/GJ'a karşılık geldiği tespit edilmiştir. Türkiye'deki benzin fiyatının 19,6 \$/GJ (2018 verisi) ve doğalgaz fiyatının 8.54 \$/GJ (2016 verisi) enerjiye tekabül ettiği düşünülürse, şu anda enerji üretimi için hidrojen yerine benzin veya doğalgazın kullanılması daha hesaplı olacaktır. Bu çalışmada hidrojenin çok daha ucuz bir kaynak olan ayçekirdeği küspesinden üretilmesi ile bu durum hidrojenin lehine değiştirilmek istenmektedir. Ayçekirdeği küspesinin gazlaştırılması ile açığa çıkacak yanıcı gaz, öncelikle ayçiçek yağı fabrikalarının enerji ihtiyacının karşılanması için kullanılabilir.

2. ENERJİ

Makinelerin çalışması, ısı ve ışık üretilmesi gibi güç gerektiren işlerin yapılması amacıyla; fiziksel veya kimyasal yöntemlerle elde edilen güce enerji adı verilir. Günümüzde ülkelerin enerji ihtiyacı yenilenebilir ve yenilenemeyen kaynaklar olmak üzere iki farklı şekilde karşılanmaktadır.

2.1. Fosil Yakıt Tabanlı Enerji Kaynakları

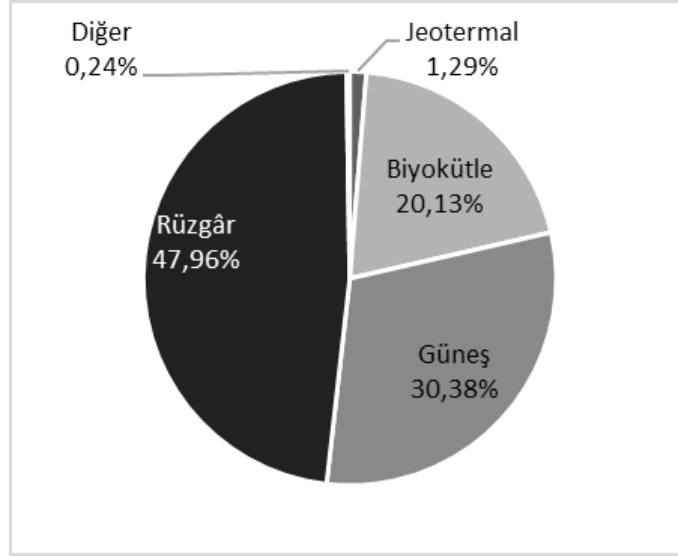
Günümüzde üretilen enerjinin çoğu petrol kaynaklı yakıtlardan üretilmektedir. Petrol kaynaklı yakıtları bu sıralamada kömür ve doğal gaz takip etmektedir. Bu durum Şekil 2.1’de görülmektedir [1].



Şekil 2.1 Dünyadaki enerji kaynaklarının tüketim oranı

2.2. Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Günümüzde hem enerji ihtiyacı, hem de çevrenin korunmasına verilen önem artmıştır. Bu nedenle insanlık yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmeye başlamıştır. Başlıca kullanılan yenilenebilir enerji kaynakları kullanım oranına göre sırasıyla rüzgâr, güneş enerjisi, biyokütle ve jeotermal enerjidir. Bu durum Şekil 2.2’de görülmektedir [5].



Şekil 2.2 Dünyadaki yenilenebilir enerji kaynaklarının dağılım oranı

Dünyada enerji üretiminde kullanılan en yaygın biyokütle tipleri Şekil 2.3’de görülmektedir [5].



Şekil 2.3 Enerji üretiminde kullanılan biyokütle türlerinin dağılım oranı

3. BİYOKÜTLE

Yakıt kaynağı olarak kullanılabilen bitkisel malzemeler veya hayvansal atıklara biyokütle adı verilir. İnsanlık ateş yakmak için odun toplamaya başladığında biyokütle ile tanışmıştır. Günümüzde dahi gelişmekte olan ülkelerin bazılarında evlerde yakacak olarak biyokütle kullanılır [3].

Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Sözleşmesi'nde (UNFCCC, 2005) biyokütle şu şekilde tanımlanmaktadır: Biyokütle; bitkiler, hayvanlar ve mikroorganizmalar kaynaklı fosilleşmeyen organik maddelerdir. Bu da sanayi ve belediye atıklarının fosilleşmeyen organik fraksiyonlarının yanı sıra tarım, ormancılık ve ilgili endüstrilerden ürün, yan ürün, artık ve atıklarını da içerir [6].

3.1. Yaygın Biyokütle Tipleri ve Kaynakları

Odun ve benzeri ormansal/tarımsal biyokütlelerin yanısıra, günümüzde endüstriyel biyokütleler de önem kazanmıştır. Bunlara örnek olarak okaliptüs, söğüt, kavak, sorgum, şeker kamışı, soya fasulyesi ve ay çiçeği verilebilir. Bu biyokütleler enerji üretiminde kullanılabileceği gibi, çeşitli fiberler veya endüstriyel kimyasallara da dönüştürülebilirler. Dünyadaki en yaygın biyokütle kaynakları da Çizelge 3.1'de verilmiştir [7].

Çizelge 3.1 Yaygın biyokütle kaynakları

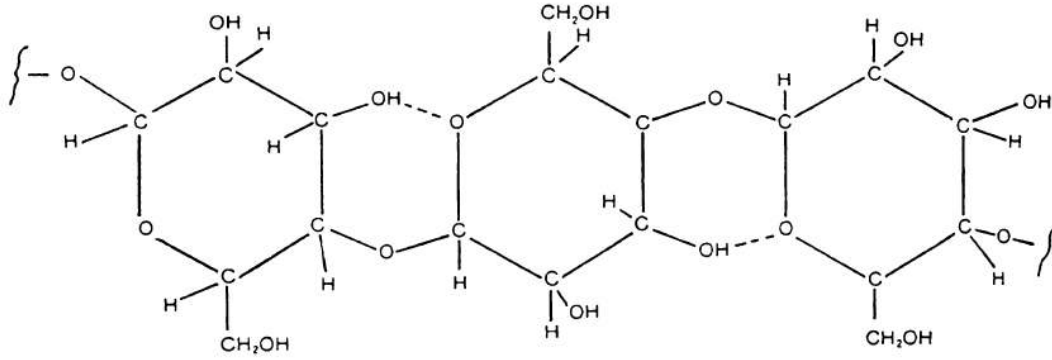
Kategori	Biyokütle adı
Tarımsal	Gıda tahıl, küspe (ezilmiş kamış), mısır sapı, saman, tohum kabuğu, vb.
Orman	Ağaçlar, odun atıkları, ahşap veya ağaç kabuğu, talaş, kereste, vb.
Belediye	Arıtma çamuru, atık kaynaklı yakıt (RDF), yemek
Enerji	Kavak, söğüt, darı, yonca, mısır ve soya ve diğer bitkisel yağlar, vb.
Biyolojik	Hayvansal atık, biyolojik atık, vb.

3.2. Biyokütlenin Bileşimi

Biyokütlenin temel bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Biyokütlenin ortalama bileşimi $C_6H_{10}O_5$ olup bir kilogram biyokütlenin tam yanmasının gerçekleşmesi için teorik olarak 6-6,5 kg hava gerekmektedir [8].

3.2.1. Selüloz

Biyokütlenin hücre duvarlarının ana bileşeni olan selüloz, dünyadaki en yaygın organik bileşiktir. Pamuk biyokütlesinin %90'ını oluşturur, diğer biyokütlelerin de yaklaşık %33'ünü oluşturur. Kısa formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan selüloz, yüksek polimerizasyon derecesine sahip (yaklaşık 10.000) uzun zincirli bir polimerdir ve molekül ağırlığı oldukça yüksektir (yaklaşık 500.000 g/mol). Binlerce glikoz molekülü içeren kristalsi bir yapıya sahiptir. Bu yapısı nedeniyle dayanıklılığı oldukça yüksektir ve bu sayede birçok biyokütlenin iskeletini oluşturabilmektedir. Selüloz çoğunlukla d-glukoz içerir, bu durum Şekil 3.1'de görülmektedir [7].

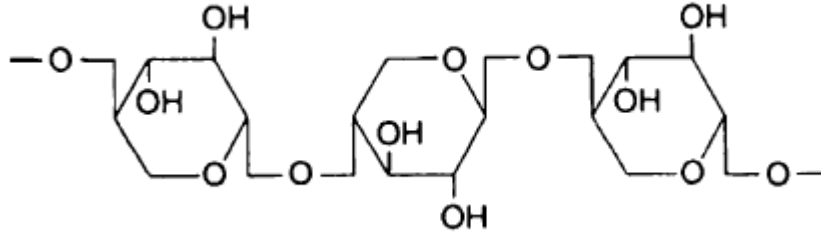


Şekil 3.1 Selülozun yapısı

Selülozun suda çözünürlüğü oldukça düşüktür ve karbonhidrat olmasına rağmen insanlar tarafından sindirilemez. Odun biyokütlesinin çoğunluğunu selüloz içerir (kütlece %40 civarı) [7].

3.2.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz bitkilerin hücre duvarının bir başka bileşenidir. Selülozun kristal yapısı ve dayanıklılığının aksine hemiselülozun karışık amorf yapısı vardır ve hiç dayanıklı bir madde değildir. Bu yapı Şekil 3.2'de görülmektedir.



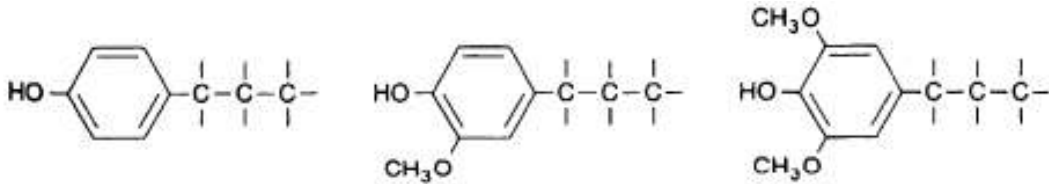
Şekil 3.2 Hemiselülozun yapısı

Hemiselülozun polimerizasyon derecesi düşüktür (100-200 arası) ve genel formülü $(C_5H_8O_4)_n$ 'dir. Hemiselülozun yapısı ve içeriği her biyokütle tipinde büyük farklılık gösterir. Çoğu hemiselülozlar basit şekerler olan d-ksiloz, d-glukoz, d-galaktoz, l-abadinoz, d-glukornoik asit ve d-manoz içerirler. Bunlar genellikle 50 ile 200 arası dallanmış yapı içerirler.

Hemiselüloz içeriğinin yüksek olması gazlaştırma sırasında daha fazla gaz ürün ve daha az katransı ürün oluşmasına neden olmaktadır. Zayıf alkali çözeltilerde çok kolay çözünebilir ve seyreltik asit veya bazlar ile kolayca hidrolize uğrar. Odun biyokütlesinin yaklaşık kütlece %20-%30'u hemiselülozdur [7].

3.2.3. Lignin

Lignin bitkilerin ikincil hücre duvarlarının önemli bir parçasını oluşturan, yüksek dallanmaya sahip bir polimerdir. Selülozdan sonra dünyada en çok bulunan ikinci organik bileşiktir. Odun biyokütlesinin hücre duvarlarının üçüncü en önemli bileşenidir. Lignin çoğunlukla 4-propenil fenol, 4-propenil-2-metoksi fenol ve 4-propenil-2,5-dimetoksi fenol'den oluşan üç boyutlu bir polimerdir. Bu durum Şekil 3.3'de görülmektedir.



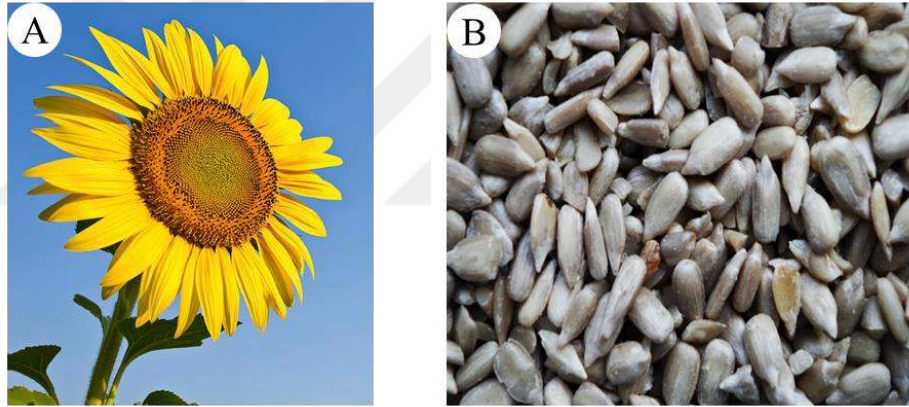
Şekil 3.3 Ligninin bileşimini oluşturan maddeler

Lignin bitişik hücreleri birlikte tutmaya yarayarak selüloz fiberleri için bir nevi çimento işlevi gören bir maddedir. Lignin polimerlerinin içindeki en dominant monomerik yapı benzen halkasıdır.

Ligninin çözünürlüğü oldukça düşüktür, sülfürik asit çözeltisinde dahi çok zor çözünür. Odun biyokütlesi kütlece %18-35 arası lignin içerir [7].

3.3. Ayçekirdeği ve Küspesi

Ayçiçeği (*Helianthus annuus*) yılda bir ürün veren, papatyagiller (*Asteraceae*) ailesine mensup, büyük çiçekli bir bitkidir. Bu bitkinin sapı 3 m'ye kadar uzayabilir ve çiçeğinin çapı 30 cm'e kadar büyüyebilir. *Helianthus* (Hēlios: "güneş" ve anthos: "çiçek") cinsinden olan bütün bitkilere "Ayçiçeği" denir. Bu cins toplam 70 tür içerir [9]. Ayçiçeği ve ayçekirdeği Şekil 3.4'de görülmektedir.



Şekil 3.4 (a) Ayçiçeği (b) Ayçekirdeği

Ayçiçeği sulama imkânları kısıtlı olan her bölgede yetişebilir. Arjantin'den Kanada'ya, orta Afrika'dan Rusya'ya dünyadaki çoğu yarı-kurak bölgede üretimi yapılır. Hem düşük hem de yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmakla birlikte, düşük sıcaklıklara daha dayanıklıdır. Kumlu toprak ve killi toprak dahil birçok toprak tipinde büyüyebilir. Ayçiçeğinin büyümesi için toprakta olması gereken besleyici değerler; mısır, buğday veya patates için gerekenden daha azdır [9]. 2017 verilerine göre, ülkemizdeki ayçiçeği üretimi yıllık 1.964.385 ton'dur [4]. Ayçiçeği küspesinin üretim miktarının illere göre dağılımı Şekil 3.5'da verilmiştir.



Şekil 3.5 İllere göre ayçiçek üretim miktarları (2017 verisi) [4]

Şekil 3.6’de görülmekte olan ayçekirdeği küspesi, ayçiçeği çekirdeğinden yağ ekstraksiyonu sonrası kalan yan üründür [10].



Şekil 3.6 Ayçekirdeği küspesi

Protein içeren kısmın ayrılmasından sonra geriye kalan küspe fermentasyon veya benzeri biyolojik proseslerde kullanılabilir, ancak ayçekirdeği küspesi günümüzde çoğunlukla hayvan yemi ve yakacak olarak kullanılmaktadır [11].

Küspenin elde edilebilmesi için öncelikle ayçekirdeğinin kabuğu ayrılmalı, daha sonra içerdiği yağ ekstre edilerek küspe kurutulmalıdır.

3.3.1. Ay ekirdeğinin kabuğunun ayrılması

Ayçiçek yaağı üretiminde kullanılan ay ekirdeklerinin yaklaşık olarak %20-30'u kabuktur ve bu kabuk genellikle ekstraksiyondan önce ayrılır. Ayrma işlemi yapılmazsa yağın ekstraksiyonu zorlaşır, ayrıca hem yağ hem de k sphenin kalitesi d  er. Kabuk miktarını %1 azaltmak yağ çıkarıcı preslerin kapasitesini %2,5 arttırmaktadır. Kabuk ayırma sonunda çekirdeklerde %8-12 arası kabuk kalır. Kabuk ayrımını kolaylaştırmak için önce çekirdekler temizlenir ve nem içerikleri %5'e d  ene kadar kurutulur. Kabuklar santrifüjli veya pnömatik ayırıcılar ile ayrılır. Aşındırma ile de kabukların ayrılması mümkündür. Kabukların çıkarılması işlemi sonucu oluşan karışım elekten geçirilerek kabuklarla çekirdekler birbirinden ayrılır. Bazı ay ekirdeklerinin kabukları çok incedir. Bu tür ay i eklerinin kabuklarının ayrılması yağ kaybına ve ekstraksiyon masraflarının artmasına sebep olduğu için kabukları ayrılmaz [10].

3.3.2. Yağ ekstraksiyonu

Kabukları ayrılmış çekirdekler vidalı presten geçerek %15-20 arası yağ içeren bir pasta haline dönerler. Daha fazla yağ elde etmek için bu pastadan hekzan gibi bir     c  ile yağ ekstre edilebilir. En yaygın proses     c  ekstraksiyonu olmakla birlikte, bazı ufak yağ üreticileri tarafından veya değişik özellikli yağların üretiminde mekanik ekstraksiyon kullanılır [10].

Avrupa birliğinde; Avrupa Komisyonunun 2007 tarihli 834/2007 sayılı kararı gereği organik tarım ürünlerinde     c lerin kullanımı yasaklanmıştır, bu nedenle sadece mekanik ekstraksiyon kullanılmaktadır [10]. 2011 yılında yapılmış olan bir araştırma sonucunda, Türkiye'nin uyguladığı organik tarım mevzuatının söz konusu Avrupa Komisyonu kararını içeren son yönetmeliğe tamamen uyduğu belirtilmiştir [12]. Aynı  ekilde, Türk Gıda Kodeksi'nin 2013/45 sayılı tebliğinde, organik olmalarına bakılmaksızın, katı veya sıvı yağların 1 mg/kg'dan fazla hekzan içermesi yasaklanmıştır [13].

3.3.3. Ayçekirdeği k sphenin kurutulması

Ham ayçekirdeği k sphenin en iyi koşulda depolanabilmesi için kurutulması gerekmektedir. Küspe  ğ t l p pelet haline getirilerek daha kolay saklanması sağlanabilir [10].

3.4. Biyokütlenin Dönüşüm Yöntemleri

Biyokütlenin faydalı maddelere dönüştürülmesi için beş temel yöntem vardır.

3.4.1. Piroliz

Piroliz havasız (oksijensiz veya inert) ortamda organik maddelerin yüksek sıcaklıklarda ısı bozundurulması işlemidir. Isıtma veya kısmi yanma olan piroliz, biyokütleden ikincil yakıtların ve kimyasal ürünlerin üretiminde kullanılır.

Piroliz işlemi oldukça karmaşıktır. Ancak bu konuda en çok kabul gören kurama göre öncelikle birincil uçucular oluşur. Bu buharların özellikleri ısıtma hızına göre değişim gösterir. Daha sonra bu birincil buharlar yüksek sıcaklıkta ikincil reaksiyonların oluşması için yeterli sürede bekletilirse katrana ve gaz ürüne dönüşürler.

Gaz, sıvı ve katı ürünlerin verimleri uygulanan piroliz yöntemine ve reaksiyon parametrelerine bağlıdır. Piroliz işlemleri yavaş piroliz ve hızlı-ani piroliz olmak üzere iki ana başlıkta toplanır. Bu iki yöntem, ürün verimleri ve bileşimleri bakımından birbirinden farklıdır. Kalma süresinin uzun olduğu yavaş ısıtma hızlarında uygulanan pirolizde, katı ürün verimi maksimum düzeydedir. Yüksek miktarda sıvı ürün elde edilmek istendiğinde ise, yüksek ısıtma hızında çalışılmalıdır.

Biyokütle pirolizinde oluşan ürünlerin verim dağılımları biyokütlenin cinsine ve uygulanan piroliz yöntemlerine bağlıdır. Biyokütlenin nem içeriği, selüloz-lignin oranı, anorganik bileşenleri ve parçacık boyutu pirolizde en önemli etkenlerdendir.

Pirolizi etkileyen en önemli faktörlerden bir diğeri de uygulanan piroliz koşullarıdır. Piroliz sıcaklığı ve ısıtma hızı piroliz koşullarını oluşturur. Örneğin yüksek sıcaklıklarda ve yüksek ısıtma hızlarında uygulanan pirolizde gaz ürün verimi yükselirken, düşük ısıtma hızlarında ve düşük sıcaklıklarda katı ürün verimi daha yüksek olur [14].

3.4.2. Yanma

Biyokütle doğrudan yakılarak fırın, kazan, buhar türbinleri gibi ekipmanların çalıştırılması için kullanılabilir ve dolayısıyla yapısındaki enerji ısı enerjisine, mekanik enerjiye ve elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Biyokütlenin yakılması sonucunda 800-1000°C sıcaklığında gaz karışımı açığa çıkar. Her türlü biyokütleyi yakmak mümkündür

ancak ön kurutma yapılmadan genellikle sadece nem içeriği %50'den düşük olanlar yakılmaktadır [15].

3.4.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, Pirolize göre daha düşük sıcaklıklarda ve yüksek basınçta genellikle su ve katalizör eşliğinde gerçekleştirir [16].

Su eşliğinde gerçekleştirilen sıvılaştırma işlemine “hidrotermal sıvılaştırma” adı verilir. Hidrotermal sıvılaştırma işlemi 250 – 374 °C sıcaklığında, 4-22 MPa (40-220 bar) basıncında gerçekleştirilir. Bu işlem, sistemin inert bir gaz ile basınçlandırılmasıyla gerçekleşebileceği gibi reaktantların buharlaşması sonucu kendiliğinden oluşan basınçla da gerçekleşebilir. Bu işlemin en büyük avantajlarından birisi, yüksek nem içeriğine sahip biyokütlelerin kurutma gerektirmeden de kullanılabilmesidir. Bu nedenle bu işlem gıda endüstrisinden elde edilen biyokütleler ve algler gibi yüksek nem içerikli maddeler için çok uygundur. Sıvılaştırma sonucu elde edilen yan ürünler (örneğin yanıcı gazlar) elektrik ve proses ısısı üretiminde kullanılabilir.

Hidrotermal sıvılaştırma işleminin dezavantajları ise daha pahalı ve komplike reaktörler gerektirmeleri ve gerekli ayırıştırma ve ekstraksiyon işlemlerinin endüstriyel ölçekte yapılmasının zorluğudur.

Hidrotermal işlemler iki alt kategoriye ayrılır: subkritik ve süperkritik. Bu iki koşul suyun kritik noktası ile belirlenir (374 °C, 221 bar). Suyun davranışı bu iki koşul arasında farklılık gösterir. Biyokütleri oluşturan selüloz ve lignin sub-kritik suda çözünmez, ancak süperkritik suda çözünür. Süperkritik koşullarda biyokütleyi oluşturan makromoleküller daha basit yapı taşlarına parçalanarak gaz ürün üretir.

Biyokütlenin hidrotermal bozunmasının aşamaları şöyledir: 100 °C’de biyokütlenin suda çözünebilir kısmı suya geçer ve 150 °C’nin üstünde hidroliz gerçekleşir. Selüloz, hemiselüloz gibi polimerler monomerik hallerinde bozunur. 200 °C ve 10 bar’da katı biyokütle bulamaç (slurry) haline gelir. Son olarak 300 °C ve 100 bar’da sıvılaştırma gerçekleşir ve yağlı ürünler elde edilir.

Hidrotermal işlem sonucu elde edilen katı ürüne biyo-char, sıvı ürüne biyo-yag denir. Biyo-yag düşük oksijen içerikli, yüksek enerji yoğunluğu olan hidrofobik bir maddedir. Hammaddeye ve deney koşullarına bağlı olarak yüzlerce farklı bileşik

içerebilir. Sıvı ürün ağır benzinin yerine geçerek kömür ile birlikte yakılabilir veya dizel ile gaz yağı gibi yüksek kaliteli yakıtlara dönüştürülebilir [17].

3.4.4. Fermantasyon

Fermantasyon işleminde bakteriler ve algler gibi mikro organizmalar kullanılır. Asetik asit, sitrik asit ve etanol gibi kimyasallar fermantasyon ile üretilir. Mısır ve şeker çubuğu gibi bitkiler etanol üretimi için fermente edilebilirler. Fermantasyon hızı mikro organizmaların, enzimlerin, hücrelerin konsantrasyonuna, sıcaklığa, pH derecesine ve oksijen miktarına bağlıdır. Ürünler genellikle seyreltik çözelti şeklinde elde edilir. Endüstriyel olarak üretilen enzimlerin neredeyse tamamı genetiğiyle oynanmış mikroplar ile fermente edilerek üretilir. Bu işleme mikrobiyal fermantasyon denilir.

Etanol üretiminde de mikrobiyal fermantasyon kullanılır. Nişasta ve selüloz çeşitli şekerlerden oluşmaktadır ve bunlar fermantasyona uygun şekerlere dönüştürülebilir. Şimdilik sadece şeker kamışı ve pancarından elde edilen şeker ve örneğin mısırdan elde edilen nişasta ekonomik olarak dönüştürülebilmektedir.

Etanolün yakıt olarak kullanılabilmesi için distilasyon yöntemi kullanılarak suyun büyük miktarı ayrıştırılır. Ancak fermantasyon sırasında düşük kaynama sıcaklıklı bir su-etanol azeotropunun oluşması sebebiyle bu yöntemle ancak %95 civarında saflık elde edilebilir. Bu karışıma sulu etanol denilir ve hiçbir oranda benzin ile karışmaz. Bu nedenle su daha ileri yöntemler ile uzaklaştırılmalıdır.

Suyun tamamen uzaklaştırılması için üç tane temel yöntem kullanılır. Bunlardan birisi azeotropik distilasyondur ve karışıma benzen veya sikloheksanın eklenmesi ile yapılır.

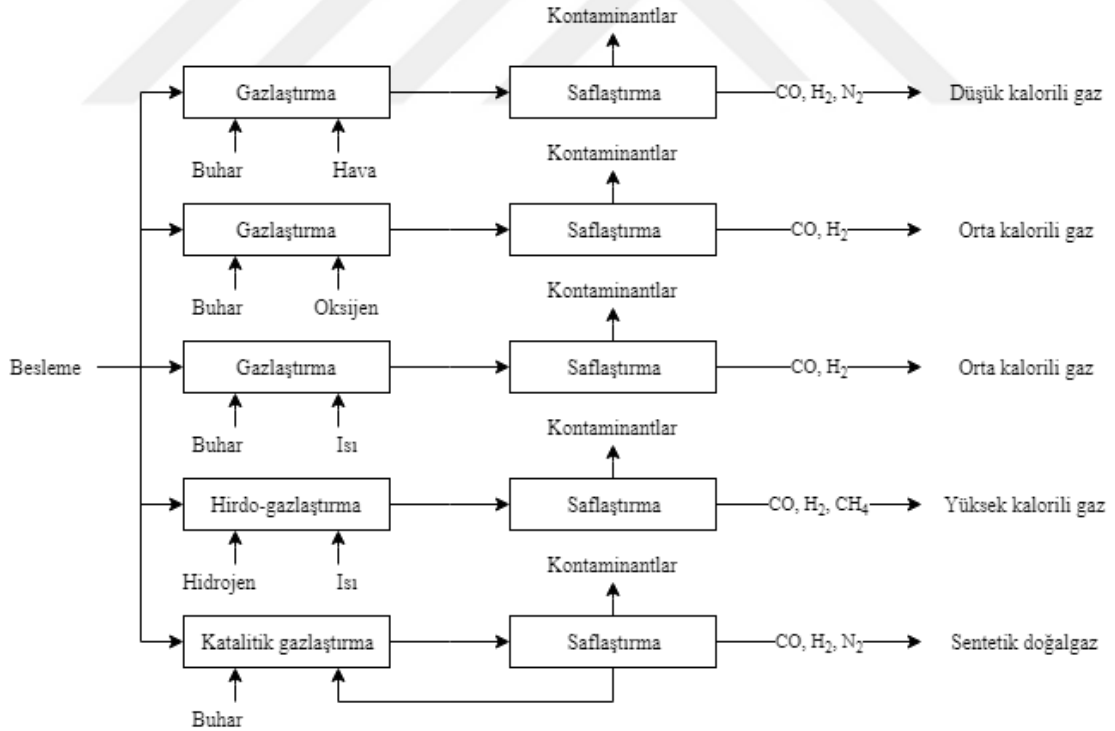
İkinci metot ekstraktif distilasyondur. Bu yöntem etanolün bağıl uçuculuğunun yükselmesini sağlayacak üçüncü bir bileşiğin karışıma eklenmesi prensibiyle çalışır. Sonuçta elde edilen bileşik distile edildiğinde, kolonun üstünde susuz etanol elde edilir.

Üçüncü yöntem ise moleküler eleklerin kullanılmasıdır. Bu sistemde, yüksek basınç altındaki etanol buharı moleküler eleklerden geçmeye zorlanır. Bu eleklerin gözenekleri suyun absorplanacağı ancak etanolün geçemeyeceği büyüklüktedir. Bir süre sonra elekler vakum ile veya inert atmosfer altında ısıtılarak absorbe edilen su uzaklaştırılır [18].

3.4.5. Gazlaştırma

Karbon içeren materyallerin yanıcı veya sentetik gazlara (örn. H_2 , CO , CO_2 , CH_4) dönüştürülmesi işlemine gazlaştırma adı verilir. Gazlaştırma işleminde karbon içeren malzemeler genellikle hava, oksijen, buhar, karbon dioksit veya bu gazların çeşitli karışımları ile birlikte $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ veya üstündeki sıcaklıklara ısıtılır. Bu işlem sonucu elektrik üretimi, ısınma veya çeşitli kimyasal işlemlerde kullanılmak amacıyla gaz ürünler elde edilir.

Karbonlu katı veya sıvı materyaller gaz hale dönüştürüldükten sonra, sülfürlü içerikler ve kül gibi istenmeyen maddeler gazdan ayrılabilir. Aşırı miktarda hava ile gerçekleştirilen yanma işleminin aksine, gazlaştırma işlemi stokiyometrik olarak yetersiz miktarda oksijen ile gerçekleştirilir (genellikle tam yanma için gerekli olan oksijen miktarının %35'i veya daha düşük miktarda). Bu sayede hem ısı hem de yanıcı gaz elde edilmektedir. Karbonlu materyallerin gazlaştırılmasının temel yöntemleri Şekil 3.7'de görülmektedir [8].



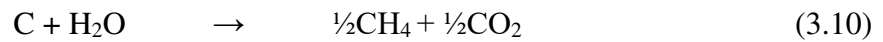
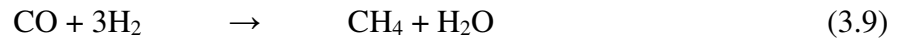
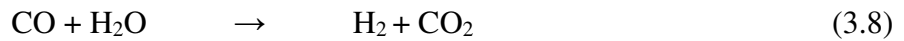
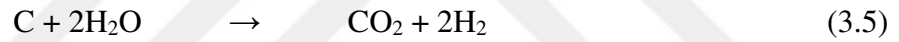
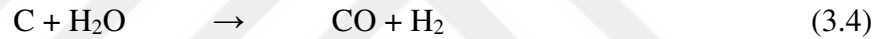
Şekil 3.7 Temel gazlaştırma yöntemleri

Biyokütlenin gazlaştırılması işlemi kullanılan gazlaştırma ajanına (hava, buhar-oksijen, hava-oksijen karışımları) göre sınıflandırılabilir. Gazlaştırma sırasında hava,

oksijen veya buhar ile başlatılan birçok temel reaksiyon gerçekleşir. Bu reaksiyonlar bünyedeki nemin hızla buharlaşması, yüksek karbonlu organik bileşiklerin uzaklaşması, ağır hidrokarbonların parçalanması, piroliz ve buhar reforming işlemi olarak sıralanabilir. Oluşan temel gaz ürünlerinin yanı sıra diğer gaz ürünler (CH_n), katran, katı ürünler, inorganik bileşikler ve kül oluşmaktadır. Oluşan ürünün kompozisyonu gazlaştırma işlemine, gazlaştırma ajanına ve kullanılan maddeye bağlıdır [19].

3.4.5.1. Gazlaştırma sırasında gerçekleşen reaksiyonlar

Gazlaştırma sırasında gerçekleşen temel reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [8, 20]:



Gazlaştırıcıya gönderilen oksijenin çoğunluğu eşitlik 3.1-3.3'deki reaksiyonlar tarafından harcanarak ısı üretir. Bu ısı, katı yakıtın kurutulmasını, kimyasal bağların kırılmasını ve 3.4'ten 3.9'a kadar olan gazlaştırma reaksiyonları için gerekli olan sıcaklıklara ulaşılmasını sağlar.

Eşitlik 3.4 ve 3.5 su-gaz reaksiyonu olarak bilinen temel gazlaştırma reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlar endotermik olup, yüksek sıcaklık ve düşük basıncı tercih ederler.

Eşitlik 3.6'daki reaksiyona Boduard Reaksiyonu adı verilir. Bu reaksiyon endotermik olup yanma reaksiyonundan (3.1) çok daha yavaştır.

Eşitlik 3.7'ye hidro-gazlaştırma reaksiyonu adı verilir ve yüksek basınç olmadığı müddetçe çok yavaştır.

Reaksiyon 3.8'e su-gaz yer değiştirme reaksiyonu adı verilir ve hidrojen üretimi amaçlandığı durumda çok önemlidir. En yüksek verim düşük sıcaklıklarda ($<260\text{ }^{\circ}\text{C}$) katalizör varlığında elde edilir. Basıncın bu reaksiyona bir etkisi yoktur.

Reaksiyon 3.9 metanasyon reaksiyonu olup katalizör olmadığı müddetçe düşük sıcaklıklarda çok yavaş ilerler.

Reaksiyon 3.10 sıcaklıktan fazla etkilenmez, bu nedenle gazlaştırmanın çok düşük ısı verilerek de gerçekleşebileceği söylenebilir. Ancak bu reaksiyon sonucu metan oluşumu, katalizör kullanılmadığı müddetçe, 3.4 ve 3.5 numaralı reaksiyonlara kıyasla yavaştır [8].

3.4.5.2. Gazlaştırma sonucu elde edilen gazların sınıflandırılması

Gazlaştırma sistemine, çalışma koşulları ve gazlaştırma ajanına bağlı olarak, gazlaştırma sonucunda 4 farklı kategoride gaz elde edilebilir [8].

Düşük ısı değerli gaz: 3,5 ile 10 MJ/m³ değer aralığındaki gazlardır. Bu gazlar Entegre Gazlaştırıcı Kombine Çevrim (IGCC) tipi gaz türbinlerde, buhar kazanı yakıtı olarak veya demir cevherinin indirgenmesi işlemlerinde yakıt olarak kullanılabilir. Ancak, yüksek azot içeriğinden ve düşük ısı değerinden dolayı doğal gaz yerine kullanılmak için veya kimyasal sentez işlemlerinde kullanıma uygun değildir. Düşük ısı değerli gazın yakıt hücrelerinde kullanılması da maliyeti arttırmaktadır.

Orta ısı değerli gaz: 10 ile 20 MJ/m³ değer aralığındaki gazlardır. IGCC sistemlerinde yakıt olarak, hidrojen üretiminde, yakıt hücresi üretiminde ve kimyasal sentez işlemlerinde kullanılabilir. Metanasyon işlemi de uygulandığı durumda, SNG (Sentetik Doğal Gaz) olarak da kullanılabilir.

Yüksek ısı değerli gaz: 20 ile 35 MJ/m³ değer aralığındaki gazlardır. Orta ısı değerli gazın kullanılabildiği her alanda kullanılabilir, ancak SNG üretiminde kullanılması için metanasyon işlemine veya başka işlemlere çok daha az ihtiyaç duymaktadır.

Sentetik doğalgaz: 35 MJ/m³ değerinin üstündeki gazlardır. Rahatlıkla doğalgaz yerine kullanılabilirler. Bu nedenle hidrojen üretiminde, kimyasal sentez işlemlerinde ve yakıt hücresi üretiminde rahatlıkla kullanılabilir.

3.4.5.3. Gazlaştırıcı tipleri

Biyokütle gazlaştırılması işleminde 4 temel çeşit gazlaştırıcı tipi kullanılır [8].

Sabit yataklı: Bu tip reaktörlerin genellikle bir ızgara tarafından desteklenen, sabit bir reaksiyon bölgesi vardır ve genellikle reaktörün üstünden besleme yapılır. Aşağı akışlı veya yukarı akışlı olarak tasarlanabilirler.

Bu tip reaktörlerin tasarımı ve kullanımı genellikle daha kolaydır. Bu sistemler ufak-orta ölçekli uygulamalar için daha uygundur. Büyük ölçekte bu tip gazlaştırıcılar biyokütle beslemesinin köprüleme yapması gibi sorunlar yaşamaktadır. Bu da düzensiz gaz akışına sebep olmaktadır. Büyük ölçekli sistemlerde karıştırma olmadığından dolayı reaktörün her yerinde aynı sıcaklığı elde etmek çok zordur. Sabit yataklı gazlaştırıcıların çoğunluğu hava ile çalışmakta olup düşük enerjili gazlar üretirler ancak oksijen ile çalışanları da vardır.

Sabit yataklı aşağı akışlı: Bu tip gazlaştırıcılarda hava veya oksijen gazlaştırma sırasında aşağıya doğru akmaktadır, dolayısıyla gazlaştırma ajanının akış yönü ile gazlaştırma sonucu açığa çıkan katı ve sıvıların akış yönü aynı olmaktadır. Bu sistemlerde gazlaştırma işlemi reaktörün alt kısmında oluşan dar bir alanda gerçekleşir.

Bu sistemlerde üretilen katransı maddelerin çoğu sıcak reaksiyon bölgesinden geçerlerken termal parçalanma (thermal cracking) sebebiyle yok olur ve gazlaştırıcıyı yüksek sıcaklıkta terk eder. Ürün gazındaki partikül miktarı daha azdır ancak gaz ürün alkali buharlar içerebilir.

Sabit yataklı yukarı akışlı: Bu sistemlerde hava veya oksijen katı ve sıvı ürünlerle ters yönde, yukarı doğru, akar. Yataktaki biyokütle ile hava/oksijen arasında ekzotermik reaksiyonlar gerçekleşir.

Ürün gazı yukarı doğru akarken ısısının bir kısmını biyokütleyle aktarır. Dolayısıyla ürün gazı reaktörü daha düşük sıcaklıklarda terk eder. Piroliz reaksiyonları sonucu oluşan katran buharı da ürün gazı birlikte yukarı doğru süpürüldüğünden dolayı, gaz ürünündeki

katransı bileşiklerin mikarı daha yüksek olur. Kül gaz akışının aksi yöne doğru süpürölür ve reaktörün altından alınır.

Akışkan yataklı: Akışkan yataklı sistemlerde kum gibi inert materyallerden oluşan bir yatak kullanılır. Yatağı akışkanlaştırmak için kullanılan gaz hava, oksijen, buhar, geri dönüştürölmüş ürün gazı veya bunların farklı bileşimleri olabilir. Bu tip gazlaştırmacılar orta-büyük ölçekli kullanım için ve gaz ürün akışının sürekli olmasını gerektiren uygulamalar için uygundur. Son 10 yılda yapılmış ve test edilmiş olan bütün büyük ölçekli gazlaştırma tesisleri akışkan yataklı gazlaştırmacılar kullanmaktadır. Reaktördeki türbölânstan dolayı, elde edilen gaz üründe yüksek miktarda partikölüler bulunur. Bu partikölüler biyoköltle kaynaklı olabildiğı gibi, yatak materyali kaynaklı da olabilirler.

Biyoköltle ve ısı reaktöre birkaç farklı şekilde beslenebilir. Doğrudan ısıtma, akışkanlaştırmacı gazın içindeki oksijenin biyoköltle yi kısmen yakması ile sağlanır. Dolaylı ısıtma reaktörün içindeki ısı aktarımcılar, ön ısıtma işleminden geçirilmiş yatak malzemesi yoluyla veya farklı yollarla sağlanabilir. Ürün gazı reaktörü yüksek sıcaklıklarda terk eder. Gazın sıcak olmasından dolayı, buharlaşmış alkali tuzları da içermesi mümkündür.

Akışkan yataklı gazlaştırmacılar genellikle sabit yataklılara yukarı akışlılara kıyasla daha az, ancak aşağı akışlılara kıyasla daha çok katran oluştururlar.

4. HİDROJEN

Günümüzde üretilen hidrojenin yaklaşık %95'i çoğunlukla fosil yakıt kökenli karbonlu maddelerden üretilmektedir. Üretilen hidrojenin sadece ufak bir kısmı enerji üretiminde kullanılmaktadır. Hidrojenin çoğunluğu petrokimya, gıda, elektronik ve metalürji sanayiinde kullanılmaktadır.

Yakıt pillerine ve karbon salınımı olmayan yakıtlara ilginin artması ile hidrojenin enerji piyasasına katkısı da artmıştır. Bu nedenle hidrojen üretimi piyasa talebiyle aynı oranda artmak zorundadır. Kısa vadede bu ihtiyaç doğalgazın dönüştürülmesi ile karşılanmaktadır. Bu işlemde doğalgazın içindeki karbon, karbon dioksit'e çevrilerek atmosfere salınmaktadır. Bu durumun çevre için olumsuz sonuçları olmaktadır. Hidrojenin bu yöntem yerine biyokütleden üretilmesi halinde, biyokütle büyürken atmosferdeki karbon dioksiti tükettiğinden dolayı, fosil yakıtlara kıyasla net karbondioksit salınımı çok daha düşük olacaktır [8].

Hidrojenin fiziksel özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir [21].

Çizelge 4.1 Hidrojenin fiziksel özellikleri

Molekül ağırlığı (g/mol)	2,016
Gaz halinin yoğunluğu (NŞA) (kg/m ³)	0,084
Üst ısı değeri (MJ/kg)	141,90
Alt ısı değeri (MJ/kg)	119,90
Kaynama sıcaklığı (K)	20,30
Sıvı halinin yoğunluğu (kg/m ³)	70,80
Kritik sıcaklık (K)	32,94
Kritik basınç (kPa)	1284

4.1. Hidrojen Kaynakları ve Üretim Yöntemleri

Hidrojen evrendeki en yaygın element olup, evrendeki toplam maddenin yaklaşık %75'ini oluşturur. Dünyanın yer kabuğunda en çok bulunan onuncu elementtir. Buna rağmen elementel haldeki hidrojen dünyada kolayca bulunamaz. Dünya atmosferinde Jüpiter veya Satürn'de olduğu gibi elementel hidrojenin bulunmamasının sebebi dünyanın yer çekiminin hidrojen molekülü gibi hafif molekülleri alıkoyabilecek kadar güçlü olmamasıdır.

Hidrojenin protiyum, döteryum ve trityum olmak üzere üç izotopu vardır. Bir proton, bir nötron ve bir elektrondan oluşan protiyum en yaygın izotopu olup, evrendeki

en basit element olarak kabul edilir. Hidrojen periyodik tablodaki en hafif element olduğu halde birim kütlesinin içerdđđ enerji diğeri bütün yakıtlardan daha yüksektir [21].

4.1.1. Fosil yakıtlar

Günümüzde üretilen hidrojenin büyük çoğunluğu doğalgaz (metan)'ın buhar reformingi ile üretilmektedir. Bu işlemin verimi %65-75 civarındadır. Bir başka yöntem doğal gazın kısmi oksidasyonu olup bu işlemin verimi %50'dir.

Hidrojenin bir başka kaynağı kömürün gazlaştırılmasıdır. Koppers-Totzek işlemiyle kömürden %97 saflıkta hidrojen elde etmek mümkündür. Karbonun yakalanması ve güneş enerjisini kullanan ısı işlemleri ile fosil yakıt kaynaklı hidrojen eldesi kısa-orta vadede sürdürülebilir bir işlemdir [21].

4.1.2. Biyokütle

Hidrojen biyokütlenin pirolizi/gazlaştırılması ile elde edilebilir. Biyokütlenin kalorifik değeri kömür ve diğeri fosil kaynaklara kıyasla düşük olduğu için, büyük bitkiler kullanılmalıdır. Hidrojenin biyoyağ ve biyogazdan eldesi için ısı yöntemleri kullanılabilir. Organik atıklardan elektrik ve hidrojen eldesi için, biyokütlenin fotokatalitik bozunmasına dayalı olan fotokimyasal ve fotoelektrokimyasal yöntemleri geliştirilmektedir [21].

4.1.3. Su

Suyun elektrolizi, termolizi, termokimyasal olarak dönüştürülmesi ve fotolizi gibi yöntemleri ile sudan hidrojen üretilir.

Elektroliz işleminin verimi %70-90 arasındadır. Günümüzde, dünyanın birçok yerinde fotovoltaik elektroliz tesisleri mevcuttur. Elektroliz işleminin odaklanmış güneş enerjisi ve rüzgâr enerjisi kullanılarak yapılması da mümkündür.

2000 K'in üstündeki sıcaklıklarda suyun doğrudan termolizi gerçekleşir. Suyun termoliz sonucu ayrışma miktarı sıcaklıkla artar (2000 K'de %1 ayrışırken 3000 K'de %34 ayrışma gerçekleşir), basınçla azalır. Termokimyasal yöntemleri kullanılarak daha düşük sıcaklıklarda termoliz işlemi gerçekleştirilebilir. Bu yöntemleri iki veya daha fazla aşamalı bir reaksiyonda sülfür ve metal oksitleri gibi indirgeyici maddelerin kullanılmasını gerektirir. Sülfür tabanlı işlemleri 1200 K'den daha düşük sıcaklıklarda kullanılabilir. Bu yöntemleri ile %40-50 civarı verime ulaşılabilir. Termokimyasal

yöntemler odaklanmış yüksek sıcaklıklı güneş enerjisi ve nükleer tepkimeler sonucu oluşan ısı enerjisi kullanılarak gerçekleştirilmeye uygundur [21].

4.1.4. Metal hidrürler

Metal hidrürlerin pirolizi ve hidrolizi ile hidrojen üretilmesi mümkündür. Lityum ve magnezyum hidrür (LiH , MgH_2), lityum ve sodyum bor hidrür (LiBH_4 , NaBH_4), lityum ve sodyum alüminyum hidrür (LiAlH_4 , NaAlH_4) hidrojen üretiminde en yaygın kullanılan metal hidrürlerdir [21].

4.1.5. Biyolojik kaynaklar

Hidrojenin suyun biyofotolizi; bakteriler yardımı ile organik maddelerin mikrobiyal elektrolizi ve fermantasyonu ile üretilmesi üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Biyofotoliz işleminde yeşil algler gibi özel mikro organizmalar, güneş ışığını kullanarak, suyu tüketip ayrıştırarak hidrojen üretirler [21].

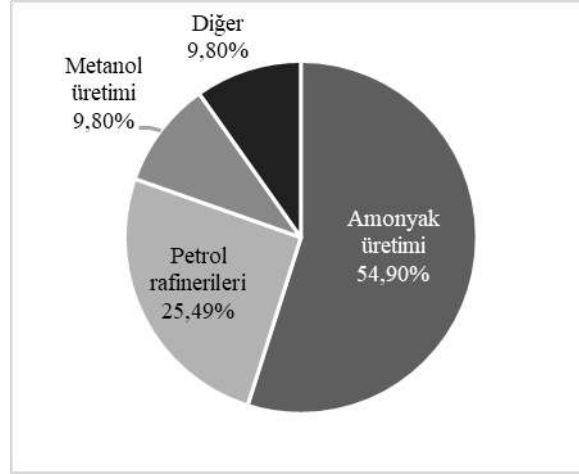
4.1.6. Dolaylı hidrojenasyon

Dolaylı hidrojenasyon işleminde, hidrojen kaynağı olarak genellikle buhar kullanılır. Bu türden hidrojenasyona verilebilecek en iyi örnek katalitik gazlaştırmadır. Katalitik gazlaştırma işleminde katalizör, gazlaştırma işlemini hızlandırarak, hidrojen, karbon monoksit ve metanın daha düşük sıcaklıklarda oluşmasını sağlar. Bu işlemin ticarileşmesinin önündeki en büyük engel katalizörlerin aktivitelerini yitirmesi ve yüksek maliyettir.

Sisteme hava veya oksijen ile birlikte su buharının beslendiği dolaylı hidrojenasyon işleminde; ısı da dolaylı yollarla beslenirse (alevin reaktantlara temas etmemesi, reaktörün dışarıdan ısıtılması şeklinde), beslenen oksijen bütün maddeyi yakmaz. Onun yerine reaktör sıcaklığının istenilen gazlaştırma sıcaklığına ulaşmasını sağlar. Bu işleme buhar reformingi denilir [8].

4.2. Hidrojenin Kullanım Alanları

Hidrojenin başlıca kullanım alanlarının dağılımı Şekil 4.1’de verilmiştir (2008 verisi) [22].



Şekil 4.1 Hidrojenin başlıca kullanım alanları (2008 verisi)

Yukarıda görüldüğü gibi, hidrojenin en büyük kullanım alanı amonyak üretimi olup, bunu petrol rafinerileri ve metanol üretimi takip etmektedir. Hidrojenin diğer kullanım alanları ise sentetik yakıt üretimi, hidrojen motorlarında kullanımı, yakıt hücrelerinde kullanım ve metal hidrürler kullanılarak enerji taşınımıdır.

4.2.1. Amonyak üretimi

Dünyada üretilen amonyağın %80'i inorganik azot bazlı gübrelerde kullanılmaktadır. Amonyağın diğer önemli kullanım alanları ise nitrik asit, naylon, soğutucu akışkan, boya, patlayıcı ve temizlik malzemesi üretimidir. Hidrojenin saklanması ve taşınmasının zorluğundan dolayı, amonyak ve gübre üreticileri hidrojeni yerinde üretmek zorundadır [22].

4.2.2. Petrol rafinerilerinde kullanımı

Hidrojen petrol rafinerilerinde doğalgaz, benzin, jet yakıtı, dizel, fuel-oil ve nafta gibi yakıtlardan kükürdün uzaklaştırılması işleminde (hidrodesülfürizasyon, HDS) kullanılır. Bu yakıtların yanması sonucu açığa çıkacak ve çevreye çok zararlı olan sülfür dioksit emisyonunun azaltılması için HDS işleminin uygulanması kanunen şarttır.

Naftanın oktan oranının artırılması için uygulanan katalitik reforming işlemi sırasında, platin gibi soy metaller içeren katalizörler kullanılır. Bu katalizörlerin zehirlenerek aktivitelerini yitirmemeleri için, naftadaki kükürdün HDS işlemiyle uzaklaştırılması gerekmektedir. Tipik bir HDS ünitesinde sabit yataklı 300-400 °C

sıcaklıkta, yüksek basınçta çalışan bir reaktör kullanılır. Katalizör olarak genellikle kobalt veya nikel emdirilmiş alüminyum kullanılır [23].

Hidrojen ayrıca normal parafinlerin izo-parafinlere dönüştürülmesi, aromatik bileşiklerin hidrojenasyon ile siklo parafinlere veya alkanlara dönüştürülmesi ve uzun zincirli hidrokarbonların daha kısa zincirli hidrokarbonlara dönüştürülmesi işlemlerinde kullanılır [24].

4.2.3. Metanol üretimi

Günümüzde metanolün çoğunluğu doğalgazın reformingi ile üretilmektedir. Reforming sırasında üretilen sentez gazı hidrojen ile saflaştırılarak metanol üretilir. Bu işlemi karbon dioksidin hidrojenasyonu takip etmektedir [25].

4.2.4. Sentetik yakıt üretimi

Günümüzde üretilen sentez gazının bir kısmı sentetik yakıtlara dönüştürülmektedir. Sentetik yakıtlar, konvansiyonel sıvı fosil yakıtların yerine geçebilen ve doğal gaz veya kömürün dönüştürülmesi gibi yöntemlerle elde edilen yakıtlardır. Sentetik olarak üretilebilecek yakıtların bazıları dizel, jet yakıtı, benzin, nafta, dimetil eter ve metanoldür [22].

Sentetik yakıt üretiminde doğrudan hidrojenasyon büyük rol oynar. Hidrojenasyon, hidrojen atmosferinde gerçekleştirilen gazlaştırma, piroliz veya sıvılaştırma işlemleri sırasında meydana gelir ve ürünlerin karbon/hidrojen oranının azaltılması için kullanılır [8].

4.2.5. İçten yanmalı motorlarında kullanımı

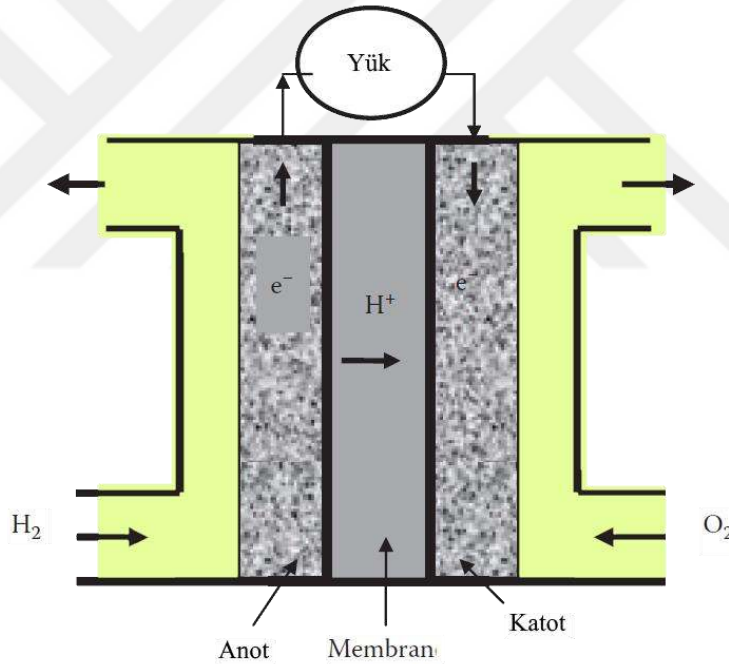
Hidrojenle çalışan içten yanmalı motorlar, benzinli motorlara göre %20 daha verimlidir. İçten yanmalı motorların ısı veriminin artırılması için sıkıştırma oranı veya spesifik ısı oranının artırılması gerekmektedir. Hidrojen motorlarında bu iki değer de hidrojenin düşük kendiliğinden tutuşma sıcaklığı ve zayıf karışım oranlarında bile yanabilmesinden dolayı benzinli motorlardakinden daha yüksektir.

Hidrojen motorlarının en önemli özelliği benzinli motorlara göre çevreyi çok daha az kirletmeleridir. Bunun sebebi hidrojenin yanması sonucu açığa çıkan tek ürünün su buharı olmasıdır [26].

4.2.6. Yakıt hücrelerinde kullanımı

Yakıt hücreleri ters elektrokimyasal reaksiyonlar kullanarak yakıtın kimyasal enerjisini elektrik enerjisi, su ve ısı enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazlardır. Pillerden farkı, gerekli olan reaktantların tamamını içermemeleridir. Elektrik gerektiğinde; hücreye sürekli olarak yakıt ve oksidant beslenerek reaksiyon ürünleri hücreden uzaklaştırılır. Prensip olarak, materyallerin beslenmesi ve uzaklaştırılmasına devam edildiği müddetçe sonsuza kadar elektrik üretilebilir. Yakıt olarak hidrojen kullanıldığında, hücreler sessiz ve daha verimli olarak çalışırlar ve sadece elektrik ve saf su üretirler. Bu nedenle bu tip hücrelere “sıfır emisyonlu motor” da denir [27].

Yakıt hücreleri elektrolit ile birbirine değmesi engellenmiş olan iki elektrot içerir. Hidrojen yakıt hücresinin kesiti Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 Hidrojen yakıt hücresinin kesiti [27]

Yukarıda görüldüğü gibi, hidrojen ve oksijen birbirlerine doğrudan temas etmedikleri için yanma gerçekleşmez.

5. LİTERATÜRDEKİ ÇALIŞMALAR

Bu bölümde ayçekirdeği küspesi ve bu çalışmada kullanılan yöntemler hakkındaki literatür taramalarına yer verilmiştir.

5.1. Ayçekirdeği Küspesiyle Yapılan Çalışmalar

Literatürde ayçekirdeği küspesinin gazlaştırılması hakkında yeterli çalışma yoktur.

Zabaniotou, Kantarelis ve Theodoropoulos (2008) ayçekirdeği küspesini 300-600 °C sıcaklığında, helyum atmosferi altında, atmosferik basınçta gazlaştırmışlardır. En yüksek gaz verimini (%53 g gaz/g biyokütle) 50 cm³/dk gaz akış hızı, 40 °C/s ısıtma hızı ve 500 °C reaksiyon sıcaklığında elde etmişlerdir. En yüksek sıvı verimi ağırlıkça %21 olup 400 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Gaz ve sıvı ürünlerin karakterizasyonu yapılmamıştır [9].

Christodoulou vd. (2014) ayçekirdeği küspesini sürekli bir akışkanlaştırılmış yatak reaktöründe gazlaştırmıştır. En yüksek hidrojen kompozisyonunu (hacimce %28,6) 800 °C sıcaklıkta, atmosferik basınçta elde etmişlerdir. Biyokütle ve hava besleme hızları ve toplam gaz ürün elde hızı sırasıyla 7,8 m³/sa, ve 15,61 m³/sa, ve 15,61 m³/sa olarak elde edilmiştir. Bu veriler yaklaşık olarak 7.46 mol H₂/kg biyokütle'ye tekabül etmektedir [28].

Shie vd. (2011) K₂CO₃ katalizörünün ayçekirdeği küspesinin pirolizine etkisini incelemişlerdir. Bu işlem için pilot ölçekli 60 kW plazma reaktörünü 1 atm basınç, 700 °C sıcaklık, 100 L/dk azot akış hızı koşullarında kullanmışlardır. Yaptıkları deneyler sonucunda, ağırlıkça %20 K₂CO₃ kullanımının hacimce %44,31 hidrojen, %42,91 karbon monoksit ve %12,76 metan oluşumuna sebep olduğunu gözlemlemişlerdir [29].

Literatürde ayçekirdeği küspesinin lignin içeriği %6,1 ile %26,8 arasında değişmekte olup, hemiselüloz içeriği ise %12,6 ile %33,3 arasında değişmektedir. Literatürde ayçekirdeği küspesinin benzen-etanol ekstraktifleri hakkında bir veri bulunmamaktadır ancak ayçekirdeği kabuklarının ekstraktif içeriği %0 ile %5,3 arasında değişmektedir [10, 11, 30, 31].

5.2. Doğrudan Gazlaştırma

Ayas ve Esen (2016) çay atığını 450, 650 ve 850 °C sıcaklıkta, 1 atm basınçta, yukarı akışlı borusal bir gazlaştırma reaktöründe, katalizör olarak ağ. %0-%60 aralığında

K₂CO₃ kullanarak, farklı reaksiyon sürelerinde (10, 15, 20 dk) çay atığını gazlaştırarak hidrojen zengin gaz elde etmişlerdir. En yüksek hidrojen verimini (3,55 mol H₂/kg biyokütle) %20 katalizör, 850 °C sıcaklıkta 15 dakika reaksiyon süresiyle elde etmişlerdir [32].

Pu, Zhou ve Hao (2013) çam talaşını aşağı akışlı sabit yataklı gazlaştırıcıda gazlaştırma ajanı olarak hava kullanarak 300-900 °C sıcaklık aralığında gazlaştırmış ve en yüksek hidrojen değerlerine 850 °C’de ulaşmıştır [33].

James R. vd. (2018) hava akış hızı ve yalıtımın, yukarı akışlı bir gazlaştırıcıdaki gaz ve biyoçar oluşumuna etkisini incelemişlerdir. En yüksek biyoçar (%39) 8 L/dk hava akış hızında elde edilmiştir. Hava akış hızı arttıkça gaz ürün verimi ve hidrojen verimi artmıştır. En yüksek hidrojen oranı (molce %6,6) talaş kullanılarak 8 L/dk akış hızında elde edilmiştir. Hava akış hızının artması katran oluşumunu azaltırken, reaktöre yalıtım eklenmesi katran oluşumunu ciddi miktarda arttırmıştır. Deneyler boyunca reaktör sıcaklığı 700 – 862 °C aralığında ölçülmüştür [34].

Ayyadurai, Schoenmakers ve Hernández (2017) odun biyokütlesini 5 saat boyunca yukarı akışlı sürekli reaktörde gazlaştırmış ve hava akış hızının gaz ürünün ısı değerine ve yanma sıcaklığına etkisini incelemiştir. En uygun koşulla 20,66 m³/sa hava akış hızında ulaşmışlar ve bu koşulda ısı değerinin 4500 kJ/ m³ ve gazın yanma sıcaklığının 955 °C olduğunu ölçmüşlerdir [35].

5.3. Sulu Ortamda Biyokütlenin Sıvılaştırılması

Hasanoğlu, Demirci ve Seçer (2018) odunsu kenaf biyokütlesini 250-325 °C sıcaklıklarında, farklı biyokütle:su oranlarında, bir saat boyunca, 100 mL paslanmaz çelik yüksek basınçlı reaktör kullanarak (Parr Model 4590) sıvılaştırmıştır. Deneyler sırasında reaktör basıncı 100-3000 psi aralığında (7-207 bar) değişiklik göstermiştir. Su ve katalizör olmadan, 250 °C sıcaklıkta gerçekleştirdikleri deney sonucu, molce %63 CO₂, %33 CO ve %2 Hidrojen elde etmişlerdir. En yüksek gaz hacmi (352 mL) ve hidrojen oranına (%39) %5 RuC katalizör eşliğinde, 250 °C sıcaklıkta, kütlece 6:1 su:biyokütle oranı kullanıldığında ulaşmışlardır [36].

Muangrat, Onwudili ve Williams (2012) çeşitli gıda ürünlerinin alkali sub-kritik su ortamında sıvılaştırılmasını incelemiştir. NaOH’un kullandıkları bütün biyokütlelerde, biyokütlenin bozunmasına yardımcı olduğu, katran oluşumunu azalttığı ve su-gaz yer

değiştirme reaksiyonlarını destekleyerek hidrojen verimini arttırdığını gözlemlemişlerdir [37].

Posmanik vd. (2017) şeker, protein ve lipitler karışımının 500 mL Model 4575 Parr reaktöründe sıvılaştırmışlardır. En yüksek sıvı ürün dönüşümünü %67 olarak, KOH katalizör eşliğinde, 50:1 su:biyokütle oranında, 300 °C sıcaklıkta, 20 bar basınç ve 60 dk reaksiyon süresinde elde etmişlerdir [38].

Kim, Yu ve Lee (2016) ayçiçeği sapını 300 mL'lik bir reaktörde sıvılaştırmışlardır. En yüksek sıvı ürün dönüşümünü(%59), 10:1 gliserol:biyokütle oranı, ağırlıkça %4 sülfirik asit kullanılarak, 150 °C sıcaklık 1 bar basınç ve 60 dk reaksiyon süresinde elde etmişlerdir [39].

5.4. Sıvılaştırılmış Biyokütlenin Gazlaştırılması

Irmak ve Öztürk (2010) kenaf biyokütlesini 500 mL hacimli yüksek basınçlı reaktör kullanarak (Parr Model 4575 HP/HT), ağırlıkça 46:1 su:biyokütle oranında, 250 °C sıcaklıkta, 4000 psi (276 bar) basınçtaki CO₂ atmosferinde 90 dk boyunca sıvılaştırmıştır. Daha sonra bu sıvı ürünü 100 mL mikro-bench tipi reaktörde (Parr 4590), 250 °C sıcaklıkta, ağırlıkça %2 Pt:C katalizör eşliğinde, 2 saat boyunca gazlaştırmıştır. En yüksek gaz hacmi (104 mL) ve hidrojen oranını (molce %60), 250 °C sıcaklıkta sıvılaştırılmış olan kenaf biyokütlesinden elde etmişlerdir [40].

5.5. Katalitik Buhar Reformingi

Nanda vd. (2016) çam odununu 316 paslanmaz çelikten imal edilmiş iç çapı 0,37 inch (9,40 mm) uzunluğu 10 inch (254 mm) olan borusal bir reaktör kullanarak farklı sıcaklıklar, biyokütle:su oranları ve reaksiyon sürelerinde gazlaştırmışlardır. En yüksek hidrojen verimini(5,8 mol H₂/kg biyokütle) nikel emdirilmiş biyokütle kullanarak 500 °C sıcaklık, 1:10 biyokütle:su oranında, 45 dk reaksiyon süresinde ve 23 MPa (230 bar) basınçta elde etmişlerdir [41].

Ortiz-Toral (2008), hızlı piroliz sonucu elde edilen biyo-yağı nikel içerikli ticari katalizör ile sabit yataklı bir reaktörde buhar reformingine tabi tutmuştur. Deneyleri sırasında biyo-yağın reaktöre hızlıca ve ısıtılmadan gönderilmesinin katalizör ile daha iyi temas sağlanmasını sağladığını gözlemlemiştir. 500 °C ve üstündeki sıcaklıklarda hidrojen veriminde pozitif bir etki gözlemlenmiş olup, biyo-yağların katalizörü eser

miktarda zehirlediğini gözlemlemiş ancak bu zehirlenme etkisinin önemsiz olduğuna karar vermiştir. Taşıyıcı gaz olarak azot kullanılmıştır. Buhar/karbon oranını ile sıcaklığın (500, 600, 700 °C) hidrojen verimine etkisi incelenmiştir. En yüksek hidrojen verimine (ağ. % 13,34) 700 °C sıcaklıkta ulaşılmıştır. En yüksek hidrojen veriminin 8 mol buhar/mol C’de elde edildiği ve bunun üstündeki değerlerin verimi daha fazla arttırmadığı gözlemlenmiştir [42].

5.6. Aspen Simülasyonu

Hussain vd. (2017) hurma çekirdeği kabuğunun buhar reforminginin Aspen simülasyonunu yapmıştır. R-Gibbs tipi reaktör kullanılmış olup sıcaklığın (600-900 °C), buhar akış hızının (1-2 kg/sa) hidrojen verimine ve ürün kompozisyonuna etkisi incelenmiştir. Simülasyon sonucunda hidrojen verimiyle konsantrasyonunun sıcaklıkla arttığı görülmüştür. Uçuculardan H₂, CO, CO₂, CH₄ ve H₂O oluşumunun ani olduğu, reaksiyonun izotermal ve sabit hacimde gerçekleştiği, ısı kaybı olmadığı, basınç düşüşü olmadığı, parçacıkların küresel ve aynı boyutta olup ortalama çapın reaksiyon boyunca aynı kaldığı varsayımlarında bulunulmuştur [43].

Nikoo ve Regina (2007), Aspen plus ile biyokütle gazlaştırılmasının simülasyonunu yapmıştır. Bu işlem için simülasyonu üç aşamaya bölmüştür. İlk aşamada %100 dönüşüm olduğunun varsayıldığı, RYield tipi reaktörde biyokütle C, H, O, N, S ve kül olmak üzere ana bileşenler ayrılmaktadır. İkinci aşamada RGibbs tipi reaktörde uçucuların girdiği reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu reaktörden önce, katı madde ile uçucuların birbirinden ayrılması için ayırma kolonu kullanılmıştır. Üçüncü aşamada char CSTR reaktöründe gazlaştırılmıştır [44].

Kumar (2009) mısır artığının gazlaştırılması işlemi için Aspen simülasyonu yapmış ve deneyler verileri ile modelleme sonuçlarını kıyaslamıştır. Gibbs serbest enerjisinin minimizasyonu yönteminin karbon dönüşümü ve katran içeriğini doğru modelleyemediği görülmüş olup, bu değerler Aspen’e elle girilmiştir. Sonuçlara göre reaksiyon sıcaklığının gaz konsantrasyonuna en büyük etkiye sahip olduğu görülmüştür. Simülasyon 3 aşamada gerçekleşmiş olup, ilk aşamada RYield tipi bir reaktörde biyokütle temel bileşenlerine ayrılmış, ikinci aşamada kül ile gaz birbirinden ayrılmış ve üçüncü aşamada gaz RGibbs tipi reaktörde tepimeye girmiştir [45].

6. MATERİYAL VE YÖNTEM

Bu bölüme kullanılan materyaller ve deneysel yöntem hakkında bilgi verilmiştir.

6.1. Materyaller

Bu çalışmada ayçiçek yağı fabrikasından temin edilmiş olan ayçekirdeği küspesi kullanılmıştır.

Çalışmalarda katalizör olarak kullanılan NaOH Sigma-Aldrich firmasından ve K_2CO_3 Carlo Erba firmasından temin edilmiştir. Buhar reforming işleminde katalizör olarak laboratuvarımızda daha önceki çalışmalarda sentezlenmiş olan %30luk Ni/ Al_2O_3 kullanılmıştır.

Gazlaştırma çalışmalarında oluşan sıvı ürünlerin kazanılması amacıyla kullanılan diklorometan (DCM) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kullanılan yüksek saflıktaki kuru hava Habaş firmasından temin edilmiştir.

Kimyasal analiz çalışmalarında kullanılan Benzen ve Ksilen VWR Chemicals, Hekzan ise Riedler-de Haen firmasından temin edilmiştir.

6.2. Kullanılan Cihazlar

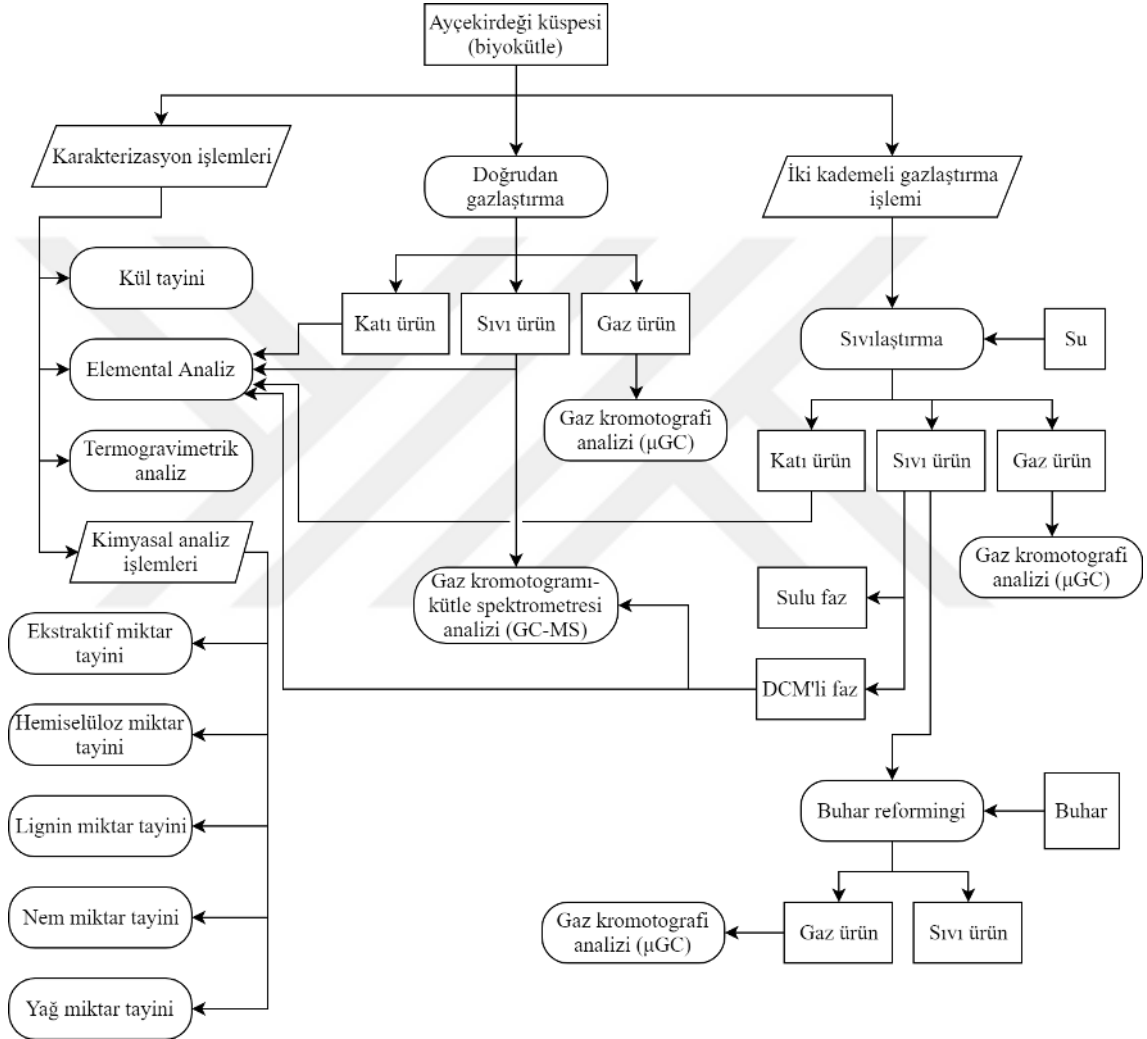
Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar ile bu cihazların markaları Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

Cihaz adı	Marka ve model
Hassas terazi	Mettler Toledo ME204
Manyetik karıştırıcı ısıtıcı	Heidolph MR 3001K
Etüv	Ecocell
Yukarı akışlı doğrudan gazlaştırma ünitesi	Hedef Mühendislik
Yüksek basınçlı gazlaştırma reaktörü	Parr
Sürekli akışlı gazlaştırma reaktörü	Tasarlanıp özel firmaya yaptırılmıştır
Mikro gaz kromatografi cihazı (μ -GC)	SRA Instruments T-3000
Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS)	Agilent 6890
Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)	Netzsch STA 409PG
Elementel Analiz Cihazı	

6.3. Yöntem

Bu çalışmada ayçekirdeği küspesine (biyokütle) çeşitli karakterizasyon işlemleri, doğrudan gazlaştırma ve iki kademeli gazlaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Biyokütleyle uygulanan işlemler ve gazlaştırma ürünlerine uygulanan işlemlerin özeti Şekil 6.1'deki akış şemasında verilmiştir.



Şekil 6.1 Ayçekirdeği küspesine uygulanan yöntemlerin akış şeması

6.3.1. Ayçekirdeği küspesinin küll içeriğinin belirlenmesi

İki adet kroze boş olarak 900 °C sıcaklıktaki küll fırınında 24 saat bekletilmiş ve daha sonra tartım yapılabilecek sıcaklığa gelene kadar desikatörde soğutulmuştur. Boş krezelerin ağırlığı not edildikten sonra ikisine de 3 gram öğütülmüş ve etüvde kurutulmuş ayçekirdeği küspesi eklenmiştir. Örnek dolu krezeler 900 °C sıcaklıktaki küll fırınında 24

saat bekletilmiş ve desikatörde soğutulduktan sonra tartım alınmıştır. Sonuçların tutarlılığının kontrolü için aynı krozele yeniden kül fırınına verilerek ölçüm işlemi tekrarlanmıştır. Sabit tartıma gelinceye kadar ölçüm işlemi devam etmiştir. Her örnek için aşağıdaki formül kullanılarak biyokütlenin kül miktarı hesaplanmıştır [46]:

$$W_{Kül} [ağırlıkça \%] = \frac{G_{Dolu\ Kroze} - G_{Boş\ Kroze}}{G_{Hammadde\ miktarı}} \times 100 \quad (6.1)$$

6.3.2. Elementel analiz ile empirik formül belirlenmesi

Ayçekirdeği küspesi ve reaksiyon sonucu elde edilen katı ve sıvı ürünlerin analizi bölüm altyapısında bulunan elementel analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz sonucunda, analize tabi tutulan maddenin içindeki karbon, hidrojen ve azot elementlerinin kütlece yüzdesi elde edilir. Oksijenin kütlece yüzdesi, örneğin kül miktarı da göz önünde bulundurularak farktan hesaplanır.

Bir bileşiğin empirik formülün hesaplanması için öncelikle 1 g bileşikteki elementlerin mol miktarı eşitlik (6.2) kullanılarak hesaplanır.

$$n_i = \frac{w_i}{m_{a_i}} \quad (6.2)$$

Yukarıdaki eşitlikte w_i i'nci elementin kütle kesri (g/g), m_{a_i} ise i'nci elementin molekül ağırlığıdır (g/mol). Bu eşitlik bu çalışmadaki bileşikler için kullanıldığında aşağıdaki eşitlikler elde edilir:

$$n_C = \frac{w_C}{12,011} ; n_H = \frac{w_H}{1,008} ; n_N = \frac{w_N}{14,007} ; n_O = \frac{w_O}{15,999}$$

İşlemler sonucunda stokiyometrik katsayılar (v_i) eşitlik (6.3) kullanılarak hesaplanır.

$$v_i = \frac{n_i}{n_C} \quad (6.3)$$

Eşitlikten elde edilen stokiyometrik katsayılar kullanılarak ve bileşiğin empirik formülü $CH_{v_H}N_{v_N}O_{v_O}$ şeklinde yazılır.

Empirik formülü bilinen maddelerin molekül ağırlığı eşitlik (6.4) kullanılarak hesaplanır.

$$m_a = \sum v_i \cdot m_{a_i} \quad (6.4)$$

Bu eşitlik açıldığında eşitlik (6.5) elde edilir.

$$\begin{aligned} m_a &= v_C \cdot m_{a_C} + v_H \cdot m_{a_H} + v_N \cdot m_{a_N} + v_O \cdot m_{a_O} \\ &= v_C \cdot 12,0107 + v_H \cdot 1,00794 + v_N \cdot 14,0067 + v_O \cdot 15,9990 \end{aligned} \quad (6.5)$$

Molekül ağırlığı (g/mol) ile kütlesi (g) bilinen bir maddenin mol cinsinden miktarı eşitlik (6.6) ile hesaplanır.

$$n = \frac{m}{m_a} \quad (6.6)$$

6.3.3. Ayçekirdeği küspesinin termogravimetrik analizi

Açık havada kurutulan biyokütlenin termogravimetrik analizi bölüm altyapısındaki bulunan termogravimetrik analiz cihazı ile belirlenmiştir. Bu analizde ayçekirdeği küspesi 5 °C/dk ısıtma hızında azot atmosferinde 800 °C sıcaklığına ısıtılmıştır. Bu süreçte gerçekleşen kütle kaybı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir.

6.3.4. Ayçekirdeği küspesinin kimyasal analizi

Bu bölümde yapılan ölçümler Helrich'in belirttiği standart metotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir [46].

6.3.4.1. Ekstraktif analizi

Ayçekirdeği küspesi (G_0 , g), kartuşa doldurulup, kartuşun ağzı kapatılmıştır. Kartuş Soxlet ekstraktörünün içine yerleştirildikten sonra üzerine hacimce 2:1 oranında hazırlanmış olan benzen:etanol karışımı ilave edilmiştir. Bu düzenek kullanılarak sabit sıcaklıkta 3 saat boyunca ekstraksiyon yapılmıştır. 3 saatin sonunda kartuş sabit tartıma gelene kadar 105 °C sıcaklıktaki etüvde bekletilmiştir. Daha sonra elde edilen ekstraksiyon artığı desikatörde soğutulduktan sonra tartım alınmıştır (G_1 , g). Ekstraktif oranı aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:

$$W_1 [\text{ağırlıkça \%}] = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \times 100 \quad (6.7)$$

6.3.4.2. Hemiselüloz miktarı tayini

Ekstraktif analizinden kalan artığın 1 gramı ayrılarak, geri kalanına 150 mL NaOH çözeltisi eklenmiştir (20 g/L). Karışım 3,5 saat boyunca kaynatıldıktan sonra soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan karışım pH seviyesi 7'ye ulaşana kadar distile su ile bir yandan filtre edilerek yıkanmıştır. Filtrasyon ve yıkama işleminin ardından, örnek sabit tartıma gelene kadar kurutulup, desikatörde oda sıcaklığında getirilerek tartım alınmıştır (G_2 , g). Daha sonra hemiselüloz miktarı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır:

$$W_2 [\text{ağırlıkça \%}] = \frac{G_1 - G_2}{G_0} \times 100 \quad (6.8)$$

6.3.4.3. Lignin miktarı tayini

Ekstraktif analizinden elde edilen ve önceki aşamada ayrılmış olan 1 g madde sabit tartıma gelene kadar etüvde kurutulmuştur. Daha sonra desikatörde soğutularak tartılmıştır (G_3 , g). Üzerine 30 mL %72lik H_2SO_4 çözeltisi eklenmiştir. Karışım 8-14 °C sıcaklıkta 24 saat bekletildikten sonra 300 mL su ile seyreltilerek 1 saat boyunca 1 saat boyunca kaynatılmıştır. Daha sonra filtre edilerek pH 7 olana dek distile su ile yıkanmıştır. Sabit tartıma gelene dek etüvde bekletildikten sonra, soğutularak tartım alınmıştır (G_4 , g). Lignin oranı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$W_3 [\text{ağırlıkça \%}] = \frac{G_4(1 - \frac{W_1}{100})}{G_3} \times 100 \quad (6.9)$$

6.3.4.4. Selüloz miktarı tayini

Selüloz yüzdesi aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$W_4 [\text{ağırlıkça \%}] = 100 - (W_1 + W_2 + W_3 + W_{Kül}) \quad (6.10)$$

6.3.4.5. Nem miktarı tayini

Nem miktarı tayini Dean-Stark aparatı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nem miktarı belirlenmeden önce, biyokütle açık havada kurutulmuştur.

6.3.4.6. Yağ miktarı tayini

3,00 g biyokütle kartuşa konularak, Soxhlet ekstraktörüne yerleştirilmiş ve yağ ekstraksiyonunda hekzan kullanılmıştır. Ekstraktörün bağlı olduğu balon elektrikli ısıtıcıya yerleştirildikten sonra ısıtıcı hekzanın kaynama sıcaklığına ayarlanmıştır. Bu işlem ile iki saat süresince biyokütleden yağ ekstraksiyonu yapılmıştır.

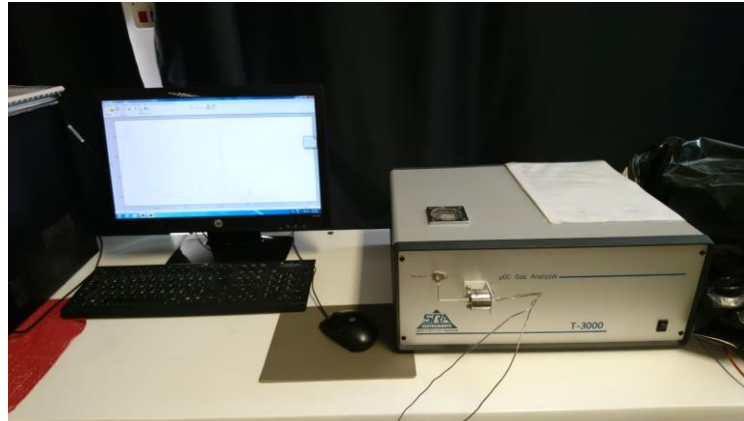
Ekstraksiyon işlemi sonunda elde edilen ekstreden hekzan vakumlu döner buharlaştırıcıyla geri kazanılmıştır. Bu işlem sonucunda balonda kalan yağın ağırlığı ölçülmüş ve bu veri yardımı ile biyokütledeki yağ oranı kuru bazda tespit edilmiştir.

6.3.5. Sıvı ürün içeriğinin GC-MS ile belirlenmesi

Sıvılaştırma deneylerinin sonucunda açığa çıkan sıvı ürünlerin analizi HP 6890 gaz kromatografisi kütle spektrometresi cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak Helyum kullanılmaktadır. Sıvı ürün bileşiminin tanımlanmasında Agilent HP-5ms kolon (30 m x 0,32 mm ID x 0,25 mm film kalınlığı) kullanılmıştır. GC-MS arayüz sıcaklığı ve kütle spektrometre sıcaklığı 250°C’de tutulmuştur. Enjekte edilen sıvı ürün miktarı 1 µL’dir. Kolon sıcaklığı başlangıçta 3 dakika boyunca 40 °C’de tutulmuş, ardından 5 °C/dk ısıtma hızı ile 300 °C’ye çıkılarak 8 dakika tutulmuştur.

6.3.6. Gaz ürün kompozisyonunun mikro-GC ile belirlenmesi

Gazlaştırma ve sıvılaştırma deneyleri sonucunda açığa çıkan gaz ürünlerin kompozisyonlarının belirlenmesi için SRA Instruments T-3000 model mikro gaz kromatografisi (µ-GC) ile analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.2).



Şekil 6.2 Kullanılan mikro-gaz kromatografisi cihazı

Yukarıda görülen μ -GC cihazının çalışma ve analiz koşulları Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2 μ -GC cihazının çalışma ve analiz koşulları

	A kolonu (MS5A)	B kolonu (PPQ)
Ejektör sıcaklığı (°C)	90	90
Kolon sıcaklığı (°C)	90	70
Kolon basıncı (psi)	35	30
Backflush süresi (s)	10	Yok
Dedektör tipi	TCD	TCD
Enjeksiyon süresi (ms)	0	50
Analiz süresi (s)	180	180
Taşıyıcı gaz	Argon	Helyum
Tanımlanan gazlar	Hidrojen, karbon monoksit, metan	Karbon dioksit, etilen, etan, propilen, propan

Analiz sonucu elde edilen metan, etilen, etan, propilen ve propanın tamamı C_nH_n olarak belirtilmiştir. Bunun sebebi metan dışındaki hidrokarbonların genellikle çok düşük miktarda oluşmuş olmalarıdır.

6.3.7. Gaz ürünlerin üst ısıl değerinin belirlenmesi

Üst ısıl değerlerin hesaplanması için, her bileşiğin mol kesri Çizelge 6.3’deki saf halinin ısıl değeri ile çarpılır ve daha sonra bu değerler toplanarak gaz karışımının üst ısıl değeri bulunur.

Çizelge 6.3 Deneylerde açığa çıkan gaz bileşenlerin ısıl değerleri [47]

Bileşik	Saf bileşiğin üst ısıl değeri (kJ/mol)
Etan	1428,60
Etilen	1323,00
Hidrojen	241,80
Karbondioksit	0,00
Karbonmonoksit	283,00
Metan	802,60
Propan	2043,10
Propilen	1925,70
Etan	1428,60

6.3.8. Ayçekirdeği küspesinin doğrudan gazlaştırılması

Ayçekirdeği küspesinin doğrudan gazlaştırılması işlemi; kesikli çalışan, yukarı akışlı, 900 mm uzunluğu ve 10mm iç çapı olan, 316 paslanmaz çelik borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.3).



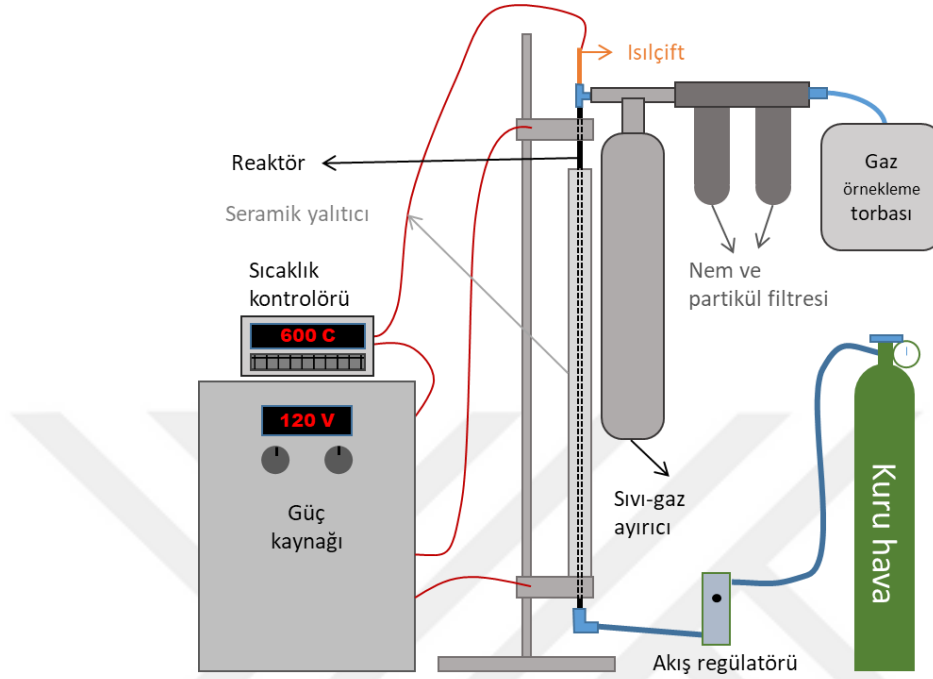
Şekil 6.3 Borusal gazlaştırma reaktörü

Bu reaktörde aşağıdaki deneysel parametrelerin gaz ürün verimine etkisi incelenmiştir:

- Sıcaklık (650, 750 ve 850 °C)
- Kuru hava besleme hızı (1, 2, 3 L/sa ve 4 L/sa)
- Düşük sıcaklıktaki katalizör oranının etkisi (%0, 20 ve 40)
- Kütlece %20 katalizörlü ortamda sıcaklığın etkisi (650, 750 ve 850 °C)

Reaktörün dışında ısı yalıtımı amacıyla sökülebilir bir seramik silindir bulunmaktadır ve cihaz 850 °C sıcaklığa 60 saniyede çıkabilmektedir. Ürünler bir sıvı-gaz ayırıcı yardımıyla ayrılmaktadır. Ayrılan gaz iki ayrı filtreden geçirilmektedir. Filtrelerin biri katı partikülleri ayırırken, içinde silika jel bulunan ikinci filtre nemi tutar.

Kuru hava akış hızı standart bir akış regülatörü ile ayarlanmaktadır. Bahsedilen bu deney düzeneği, Şekil 6.4’de verilmiştir.



Şekil 6.4 Doğrudan gazlaştırma sisteminin şeması

Deney sonucunda elde edilen ürün gazı, mikro gaz kromatografı (μ -GC) ile analiz edilmiştir.

Her deneyden önce açık havada kurtulmuş olan ayçekirdeği küspesi dakikada 8000 devirlik döner öğütücüde öğütülmüş ve 105 °C’lik etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur.

Her deney için 3 g biyokütle ile istenilen oranda katalizör karışımı (K_2CO_3) hazırlanır. Reaktörün alt kısmına filtre yerleştirildikten sonra hazırlanan karışım reaktöre doldurulur. Kuru hava verildiğinde reaktantların sabit bir yatak oluşturması amacıyla reaktörün üst kısmından da bir filtre yerleştirilir. Daha sonra reaktör seramik yalıtkan tüpün içine yerleştirilerek deney düzeneğine sabitlenir. Reaktör sıcaklığı kontrol ünitesinden istenilen değere ayarlanır. İstenilen sıcaklığa 3 dakikada ulaşılması için sıcaklık kontrolörüne gerekli ayarlamalar yapılır. Bütün deneyler için reaksiyon süresi 15 dakika olarak sabit tutulmuştur. Reaksiyon atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Gaz ürünlerin toplanması için gaz örnekleme torbası kullanılmış olup, reaksiyon sonunda bu torba sistemden sökülerek μ -GC’ye bağlanır ve ürün analizi gerçekleştirilir.

6.3.8.1. Gaz ürün veriminin hesaplanması

Deney sonucunda elde edilen verilerden gaz ürün verimleri Çizelge 6.4'deki değişkenler kullanılarak hesaplanır.

Çizelge 6.4 Doğrudan gazlaştırma işleminde gaz ürün veriminin hesabında kullanılan değişkenler

Değişken ve birimi	Açıklama
(V_{hava}, L)	Reaktöre gönderilmiş olan havanın toplam hacmi
(n_{hava}, mol)	Reaktöre gönderilmiş olan havanın miktarı
$(\dot{v}_{hava}, L \cdot dk^{-1})$	Hava besleme hızı
(t, dk)	Toplam süre (3 dk ısınma + 15 dk deney süresi = 18 dk)
(n_{azot}, mol)	Reaktöre gönderilmiş olan toplam azot miktarı
(V_{gaz}, L)	Elde edilen toplam gaz
(P, atm)	Ortam basıncı (1 atm)
(T, K)	Ortam sıcaklığı (293 K)
$(R, L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	İdeal gaz sabiti ($0,08205 L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
$(n_{gaz(azotsuz)}, mol)$	Azotsuz gaz ürün miktarı
$(x_i, mol/mol)$	Gaz üründeki i bileşeninin mol kesri
$(m_{hammadde}, kg)$	Deneyde kullanılan biyokütle miktarı ($3 \cdot 10^{-3}$ kg)
$(Verim_i, mol \cdot kg^{-1})$	Gaz üründeki i bileşeninin verimi

İlk olarak reaktöre gönderilen havanın içindeki azot miktarı, mol cinsinden hesaplanır;

$$V_{hava} = \dot{v}_{hava} \cdot t \quad (6.11)$$

$$n_{hava} = \frac{P \cdot V_{hava}}{R \cdot T} \quad (6.12)$$

$$n_{azot} = \frac{79 \text{ mol Azot}}{100 \text{ mol Hava}} \cdot n_{hava} \quad (6.13)$$

Daha sonra reaksiyon sonucu elde edilen gaz ürünün toplam miktarı mol cinsinden hesaplanır;

$$n_{gaz} = \frac{P \cdot V_{gaz}}{R \cdot T} \quad (6.14)$$

Kullanılan μ GC, azot miktarını okuyamadığı için, toplam gaz ürün miktarından (mol) hesaplanan azot miktarı (mol) çıkartılır;

$$n_{gaz(azotsuz)} = n_{gaz} - n_{azot} \quad (6.15)$$

Son olarak, gaz ürün bileşenlerinin verimi hesaplanır;

$$Verim_i = \frac{x_i \cdot n_{gaz(azotsuz)}}{m_{hammadde}} \quad (6.16)$$

Bütün eşitlikler birleştirildiğinde eşitlik (6.17) elde edilir.

$$Verim_i = x_i \cdot \frac{P \cdot \left(V_{gaz} - \frac{79}{100} \cdot \dot{v}_{hava} \cdot t \right)}{R \cdot T \cdot m_{hammadde}} \quad (6.17)$$

6.3.9. Ayçekirdeği küspesinin iki basamaklı gazlaştırılması

İki basamaklı gazlaştırma deneylerinde, ayçekirdeği küspesi önce sıvılaştırılmış, sıvılaştırmaya etki eden faktörler incelendikten sonra en uygun koşuldaki sıvı ürün seçilmiş, daha sonra bu sıvı ürün sürekli reaktörde gazlaştırılmıştır. Gazlaştırmadan önce uygulanan sıvılaştırma ön işleminin, gaz ürün verimlerini arttıracakı düşünülmektedir.

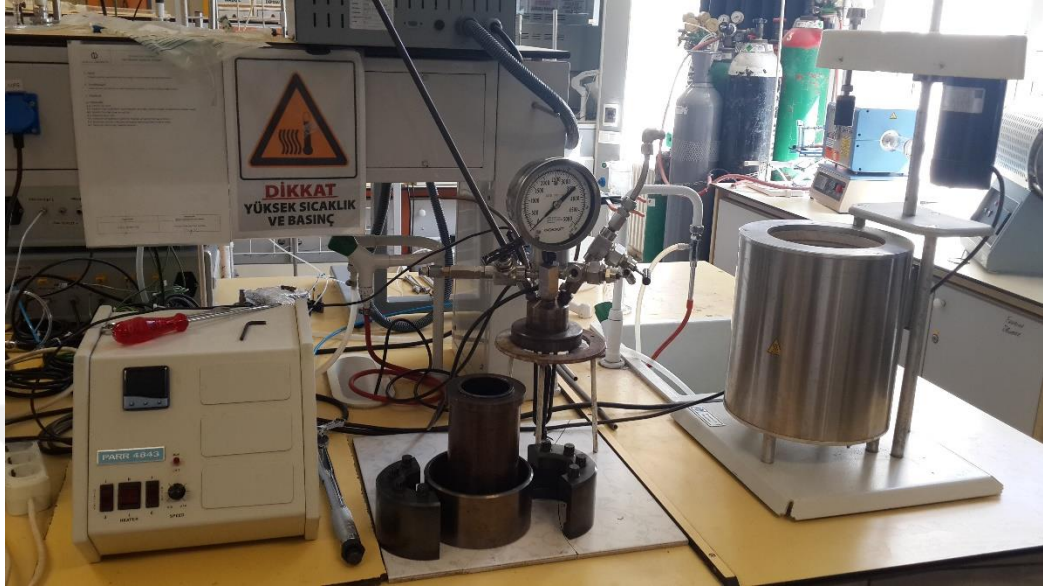
6.3.9.1. Ayçekirdeği küspesinin sıvılaştırılması

Ayçekirdeği küspesinin sıvılaştırılması işlemi 500 mL iç hacimli Parr yüksek basınç reaktöründe yapılmıştır. Bu reaktörde aşağıdaki deneysel parametrelerin ürün verimine etkisi incelenmiştir:

- Sıcaklık (200 °C, 300 °C ve 350 °C)
- Reaksiyon süresi (15 dk, 30 dk ve 60 dk)
- Su:biyokütle oranının (g:g) etkisi (10:1, 20:1 ve 50:1)
- Katalizör (NaOH) oranının etkisi (%0, %10, %20 ve %30)

Sıvılaştırma reaksiyonu için 500 mL iç hacimli Parr yüksek basınç reaktörü kullanılmıştır. Reaktörü en fazla 450 °C sıcaklığa çıkarabilen ayrı bir fırın ünitesi, sıcaklık kontrol ünitesi, deney sonucu sisteme bağlanılarak kullanılan gaz-sıvı ayırıcı ünitesi bulunmakta olup, reaktör sürekli karıştırmalıdır (Şekil 6.5). Reaktörün çıkabileceği en yüksek basınç 300 bar olup, 250 bar'ı geçme ihtimali olan deneyler yapılmamaktadır. Reaktörün güvenlik kılavuzunda, reaktörün 100 mL ve üstünde doldurulması durumunda,

380 °C sıcaklığın geçilmemesi gerektiği belirtilmiş olduğu için, en yüksek 350 °C sıcaklıkta çalışılmıştır.



Şekil 6.5 Sıvılaştırma reaktörü

Deney sonucunda elde edilen ürün gazı, mikro Gaz Kromatografi (μ -GC) ile analiz edilmiştir.

Her deneyden önce açık havada kurtulmuş olan ayçekirdeği küspesi döner öğütücüde 8000 devir/dakika hızında öğütülmüş ve 105 °C sıcaklığındaki etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur.

Her deney için 2 g biyokütle ile istenilen oranda katalizör karışımı (NaOH) hazırlanır. Bu karışım ile birlikte istenilen miktarda saf su reaktöre eklenir ve reaktör kapatılır. Reaktörün içindeki havanın süpürülmesi için 5 dakika boyunca 2 bar basınçta azot gazı gönderilir. 5 dakikanın sonunda önce gaz çıkış vanası kapatılır, reaktörün içinde 2 barlık azot gazı olduğundan emin olunduktan sonra da gaz giriş vanası ve azot tüpünün vanası kapatılır. Reaktör ısıtıcı ünitesine yerleştirildikten sonra karıştırıcı sisteminin bağlantısı yapılır. Sıcaklık kontrolörü istenilen sıcaklığa ayarlandıktan ve gerekli güvenlik önlemleri alındıktan sonra ısıtma sistemi devreye sokulur. Reaktör istenilen sıcaklığa ulaştıktan sonra, belirlenmiş olan deney süresi kadar sabit sıcaklıkta tutulur ve daha sonra ısıtma sistemi ve karıştırıcı kapatılır. Reaksiyonların durdurulması için reaktör buz banyosunda soğutulur. Reaktörün sıcaklığı 95 °C'nin altına indikten sonra reaktöre soğutma kanalından su verilerek soğumanın hızlanması sağlanır.

Reaktör oda sıcaklığına soğuduğunda, reaktörün gaz çıkış hattına sıvı gaz ayırıcısı bağlanır. Sıvı gaz ayırıcısının gaz çıkışına gaz örnekleme torbası bağlanır ve reaktörün gaz çıkış vanası açılarak reaktördeki gaz ürünün gaz örnekleme torbasına geçmesi sağlanır. Daha sonra bu torba sistemden sökülerek μ -GC'ye bağlanır ve ürün analizi gerçekleştirilir. Analizden sonra gaz ürünün hacmi ölçülür.

Reaktörün basıncı düşürüldükten sonra reaktör açılarak içindeki sıvı ve katı ürün alınır. Katı ürün süzgeç kâğıdı kullanılarak ayrılır. Süzgeç kâğıdı etüvde kurutulduktan sonra desikatörde soğutulur ve tartılarak ağırlık değişiminden katı ürün miktarı hesaplanır. Geriye kalan sıvı ürün tartılır.

Deneyler sonucunda, en uygun koşulda üretilmiş olan sıvı ürün seçilir. Bu ürüne DCM ile faz ayrımı uygulanır ve DCM'de çözünen faz ayrılır. Bu faza elementel analiz ve GC-MS analizi uygulanır. Bu veriler kullanılarak sulu fazın içeriği hesaplanır.

Gaz ürün veriminin hesaplanması

Deneyler sonucunda elde edilen gaz bileşenlerin verimi, Çizelge 6.5'deki değişkenler kullanılarak hesaplanır.

Çizelge 6.5 Yüksek basınçlı reaktörde gaz verimlerinin hesaplanması için kullanılan değişkenler

Değişken ve birimi	Açıklama
(n_{azot}, mol)	Reaktördeki toplam azot miktarı
(P_{azot}, atm)	Başlangıçta beslenen azot gazının basıncı (1,9783 atm)
$(V_{reaktör}, L)$	Reaktör hacmi (0,5 L)
(V_{gaz}, L)	Elde edilen toplam gaz
(P, atm)	Ortam basıncı (1 atm)
(T, K)	Ortam sıcaklığı (293 K)
$(R, L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	İdeal gaz sabiti ($0,08205 L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
$(x_i, mol/mol)$	Karışımındaki i bileşeninin mol kesri
$(m_{hammadde}, kg)$	Deneyde kullanılan biyokütle miktarı ($2 \cdot 10^{-3} kg$)
$(Verim_i, mol \cdot kg^{-1})$	Gaz ürünündeki i bileşeninin verimi

Öncelikle reaktöre deneyin başında beslenmiş olan azotun miktarı hesaplanır;

$$n_{azot} = \frac{P_{azot} \cdot V_{reaktör}}{R \cdot T} \quad (6.18)$$

Daha sonra eşitlik (6.14) kullanılarak toplam gaz ürün miktarı hesaplanır. Bu sonuçtan eşitlik (6.18)'ten elde edilmiş olan sonuç çıkartılarak azotsuz gaz ürün miktarı

hesaplanır. Bu sonuç eşitlik (6.16)'de yerine konularak gaz ürün bileşen verimleri hesaplanır. Bütün bu eşitlikler birleştirildiğinde eşitlik (6.19) elde edilir.

$$Verim_i = x_i \cdot \frac{P \cdot V_{gaz} - P_{azot} \cdot V_{reaktör}}{R \cdot T \cdot m_{hammadde}} \quad (6.19)$$

Sıvılaştırma ürünlerinin empirik formülünün belirlenmesi

Sıvılaştırma deneyi sonucunda elde edilen sıvı ürüne buhar reformingi uygulanacaktır. Buhar reformingi işleminin Aspen simülasyonu yapılacaktır. Aspen simülasyonunun yapılabilmesi için reaktöre beslenen her maddenin empirik formülüne ihtiyaç duyulmaktadır. Gerekli olan empirik formüllerle ilgili bilgi Çizelge 6.6'de verilmiştir.

Çizelge 6.6 *Sıvılaştırma ürünlerinin empirik formülleri*

	Madde	Empirik formülü
Reaksiyona girenler	Su	Biliniyor
	Biyokütle	Elementel analizle belirlenecek
Reaksiyondan çıkanlar	Katı ürün	Elementel analizle belirlenecek
	Gaz ürün	µ-GC analiziyle belirlenecek
	Sıvı ürünün DCM'de çözünen fazı	Elementel analizle belirlenecek
	Sıvı ürünün sulu fazı	Bilinmeyen

Yukarıda görüldüğü gibi, reaktöre beslenen biyokütle ve reaksiyon sonucu elde edilen katı ürünün empirik formülü elementel analiz cihazıyla, gaz ürünün bileşimi ise µ-GC analizi ile belirlenebilmektedir.

Sıvılaştırma sonucunda elde edilen sıvı ürün iki faz halindedir: DCM'de çözünen faz ile sulu faz. DCM'de çözünen faz, macun kıvamında olduğu için elementel analizi yapılabilmektedir, ancak sulu fazın akışkanlığının çok yüksek olması sebebiyle yapılamamaktadır. Buhar reforminginde sulu faz ve DCM'li faz herhangi bir ayırma tabi tutulmadan besleneceği için sulu fazın da empirik formülünün belirlenmesi şarttır. Bu nedenle, sıvılaştırma reaktörüne elementel mol denkliği hesabı uygulanarak, sulu fazın empirik formülü belirlenmeye çalışılmıştır.

Elementel mol denkliği için eşitlik (6.20) her element için ayrı ayrı kullanılmıştır.

$$Giren + Oluşan = Çıkan + Biriken + Tüketilen \quad (6.20)$$

Eşitlikteki oluşan, biriken ve tüketilen değişkenlerinin sıfır olduğu varsayılmıştır. Bu durumda eşitlik $G_{\text{giren}} = G_{\text{çıkan}}$ halini almaktadır.

6.3.9.2. Sıvı ürünün buhar reformingi ile gazlaştırılması

Sıvı ürünün gazlaştırılması işlemi, 45 cm uzunlukta olan, 0,8 mm iç çap ve 1,2 mm dış çapa sahip, paslanmaz çelik borusal sürekli akışlı bir reaktör kullanılarak yapılmıştır (Şekil 6.6).



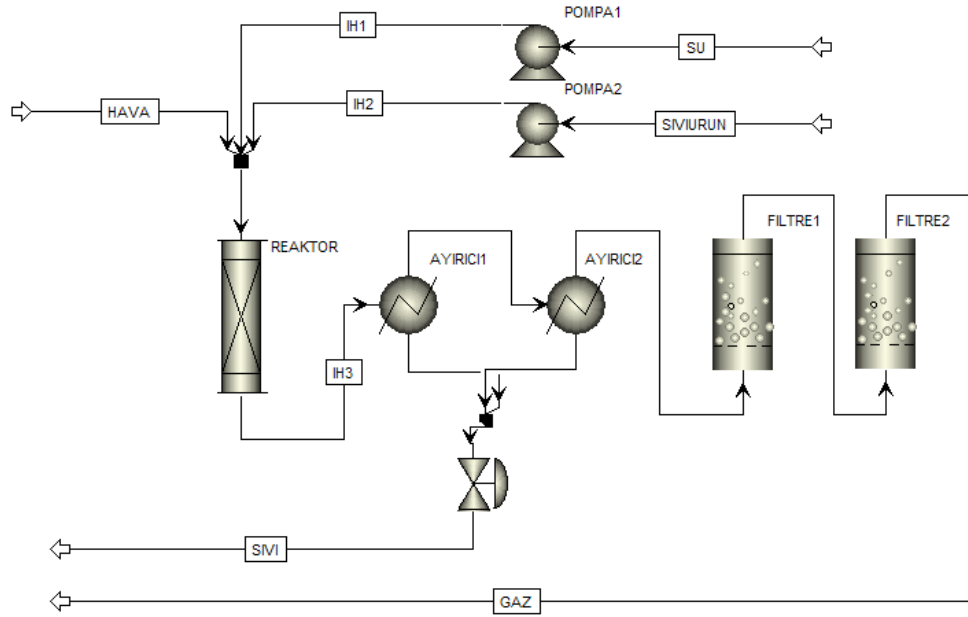
Şekil 6.6 Sürekli akışlı buhar reforming reaktörü

Reaktör tasarımı bu çalışma kapsamında tarafımızdan yapılmış olup, üretimi ticari firmaya yaptırılmıştır. Reaktöre tasarım ve test işlemi sırasında çeşitli güncellemeler yapılmıştır.

Bu deneylerde aşağıdaki parametrelerin ürün verimlerine etkisi test edilmiştir:

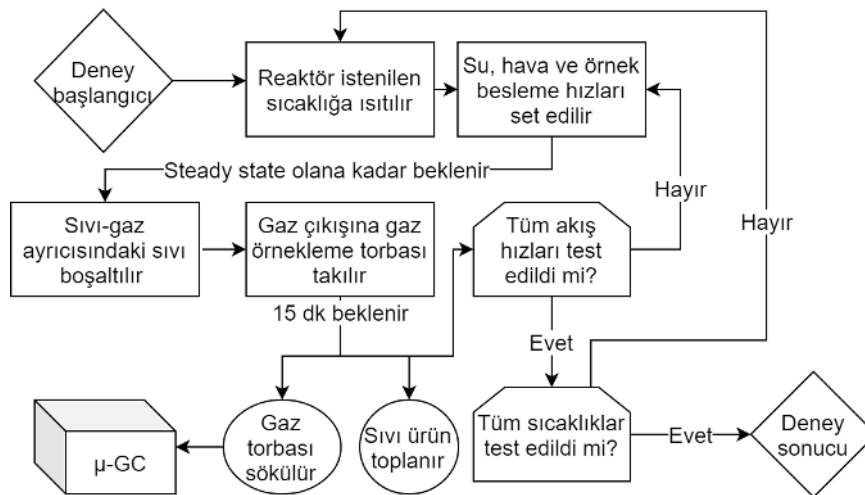
- Su:SVÜ (sıvılaştırma ürünü) oranı (hacimce 3:3, 8:3, 16:3, 24:3)
- Sıcaklık (600, 700, 800 °C)

Reaksiyon sistemi 2 peristaltik pompa (POMPA 1-2), 200 °C sıcaklıkta çalışan 3 adet ısıtmalı hat (IH 1-3), 2 adet su soğutmalı sıvı-gaz ayırıcı (AYIRICI 1-2) ve 2 adet filtreden oluşmaktadır (Şekil 6.7). Filtreler katı parçacıkları ve nemi yakalamak için cam yünü ve silikajel doludur.



Şekil 6.7 Sürekli gazlaştırma reaktörünün şeması

Her deney için kuru hava akış hızı 100 mL/dk ve sıvı ürün besleme hızı 0,12 mL/dk olarak sabit tutulmuştur. Katalitik deneylerde 0,5 g Ni/Al₂O₃, toplam yatak hacmi 2 mL olana kadar silisyum karbür ile karıştırılarak reaktöre yüklenmiştir. Katalizör yatağı iki adet kuartz yün tabaka ile yerine sabitlenerek sabit yatak oluşturulmuştur. Deneysel prosedürün akış şeması Şekil 6.8’te görülmektedir.



Şekil 6.8 Sıvı ürünün gazlaştırılması deneylerinde izlenen prosedür

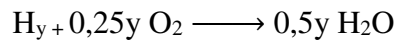
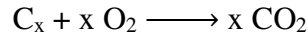
Gaz ürünündeki bileşenlerin akış hızlarının belirlenmesi

Deney sonucu elde edilecek verilerin Aspen simülasyonu ile kıyaslanması için, deney sonucu elde edilen gaz ürünün bileşenlerinin molar akış hızlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bileşenlerin verimleri de akış hızları kullanılarak hesaplanabilir. Hesaplama işlemlerinde Çizelge 6.7'daki değişkenler ve birimler kullanılmıştır.

Çizelge 6.7 Gaz bileşen verimleri ve akış hızlarının hesaplanmasında kullanılan değişkenler

Değişken ve birimi	Açıklama
(x, y, z, mol)	Elementel karbon, hidrojen ve oksijen miktarı
$(n_{max\ O_2}, mol)$	1 mol biyo-yagın tam yanması için gereken oksijen miktarı
$(\dot{m}_i, g \cdot dk^{-1})$	i bileşeninin kütleli akış hızı
$(\dot{V}_i, mL \cdot dk^{-1})$	i bileşeninin hacimsel akış hızı
$(\rho_{biyo-yag}, g \cdot cm^{-3})$	Biyo-yagın yoğunluğu
$(m_{a_{biyo-yag}}, g \cdot mol^{-1})$	Biyo-yagın molekül ağırlığı
$(\dot{n}_i, mol \cdot dk^{-1})$	i bileşeninin molar akış hızı
(P, atm)	Ortam basıncı (1 atm)
(T, K)	Ortam sıcaklığı (293 K)
$(R, L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	İdeal gaz sabiti ($0,08205\ L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
$(x_i, mol/mol)$	i bileşeninin mol kesri
$(Verim_i, mol \cdot kg^{-1})$	i bileşeninin verimi

Gaz bileşenlerin akış hızı belirlenmeden önce, reaktöre beslenen havanın ne kadarının reaksiyonlarda kullanıldığının belirlenmesi ve reaksiyona girmeyen havanın çıkan toplam gaz ürün miktarından çıkarılması gerekmektedir. Reaktöre gönderilen sıvı ürünündeki biyo-yagın içerdiği elementel karbon ve hidrojenin tam yanmasının gerçekleşmesi için gerekli olan oksijen miktarından, biyo-yagın içerdiği oksijen miktarının çıkartılması ile reaksiyona girebilecek maksimum oksijen miktarı hesaplanır. Formülü $C_xH_yO_z$ olan bir maddenin bir molünün tam yanması için;



reaksiyonlarının %100 dönüşümle gerçekleşmesi gerekmektedir [7]. Bu durumda tam yanmanın olması için $x + 0,25y$ mol O_2 gerekmekte olup, maddenin içerdiği z mol elementel O hesaba katıldığında, gereken O_2 miktarı aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır.

$$n_{max O_2} = x + 0,25y - 0,5z \quad (6.21)$$

Gerekli oksijen miktarı hesaplandıktan sonra, reaktöre gönderilen biyo-yagın molar akış hızı biyo-yagın aşağıdaki eşitliklerle hesaplanır:

$$\dot{m}_{biyo-yag} = \dot{v}_{biyo-yag} \cdot \rho_{biyo-yag} \quad (6.22)$$

$$\dot{n}_{biyo-yag} = \frac{\dot{m}_{biyo-yag}}{m_{a_{biyo-yag}}} \quad (6.23)$$

Daha sonra beslenen hava ve çıkan gaz ürünün molar akış hızları aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$\dot{n}_{gaz} = \frac{P \cdot \dot{v}_{gaz}}{R \cdot T} \quad (6.24)$$

Daha sonra aşağıdaki eşitlikle reaktörden çıkan havasız gazın akış hızı elde edilir;

$$\dot{n}_{havasız\ gaz} = \dot{n}_{gaz\ ürün} - \dot{n}_{hava} + \dot{n}_{biyo-yag} \cdot n_{max O_2} \quad (6.25)$$

Ve gaz bileşenlerinin akış hızları aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$\dot{n}_i = x_i \cdot \dot{n}_{havasız\ gaz} \quad (6.26)$$

Katalitik buhar reformingi, 2 kademeli gazlaştırma deneyinin son aşamasıdır. Bu aşamada elde edilen gazın veriminin hesaplanabilmesi için, ilk aşamada elde edilmiş olan sıvı ürünün verimine ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun sebebi bu aşamada o sıvı ürünün kullanılmış olmasıdır. Gaz bileşen veriminin hesaplanması için kullanılan, aşağıdaki eşitlikteki *[sıvı verimi]* adlı değişken bu verimdir.

$$[gaz\ verimi]_i = \frac{\dot{n}_i}{\dot{m}_{biyo-yag}} \cdot [sıvı\ verimi] \quad (6.27)$$

7. SONUÇLAR

Bu bölümde deneysel çalışmaların sonuçları verilmekte ve yorumlanmaktadır.

7.1. Ayçekirdeği Küspesi ve Ürünlerin Karakterizasyonu

Ayçekirdeği küspesinin kül oranı ağırlıkça %5,58 olarak, nem miktarı ise %4.47 olarak tespit edilmiştir. Küspede eser miktarda yağ bulunduğu tespit edilmiştir. Küspenin kuru madde bazında kimyasal analiz bileşimi ve elementel analiz sonuçları Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1 Ayçekirdeği küspesinin karakterizasyon sonuçları

Kimyasal Analiz (ağırlıkça %)	
Hemiselüloz	63,42
Selüloz	11,02
Lignin	18,50
Ekstraktifler	1,48
Kül	5,58
Elementel Analiz (külsüz kuru bazda ağırlıkça %)	
C	47,31
H	6,15
N	5,49
O (farktan)	41,05

Yukarıda görüldüğü gibi hammaddede başlıca hemiselüloz bulunmakta olup, onu sırasıyla lignin ve selüloz takip etmektedir. Ayçekirdeği küspesinin içeriği bölgesel olarak farklılık göstermektedir. Literatürde ayçekirdeği küspesinin hemiselüloz içeriği %12,6-33,3 arasında değişmekte olup lignin içeriği ise %6,1-26,8 arasında değişmektedir [10, 11, 30, 31].

Bu çalışmada belirlenmiş olan selüloz ve lignin oranları literatür ile uyumludur ancak hemiselüloz oranı literatürde belirtilen değerin yaklaşık iki katıdır. Kimyasal analiz deneyleri en az 3 tekrarlı olarak yapılmaktadır. Kimyasal analiz sonuçlarındaki yüksek hemiselüloz oranı, termogravimetrik analiz sonuçları ile kıyaslandığında (ağ. %45 hemiselüloz), sonuçların tutarlı olduğu ancak sonucun literatürden farklı olmasının nedeninin ayçiçeği bitkisinin türüne bağlı olarak bölgelere göre farklılık göstermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

7.1.1. Ayçekirdeği küspesinin empirik formülü

Çizelge 7.1'deki elementel analiz verileri kullanılarak ayçekirdeği küspesinin empirik formülü $(CH_{1,55}N_{0,16}O_{0,65})_n$ olarak, molekül ağırlığı ise 26,2134 g/mol olarak hesaplanmıştır.

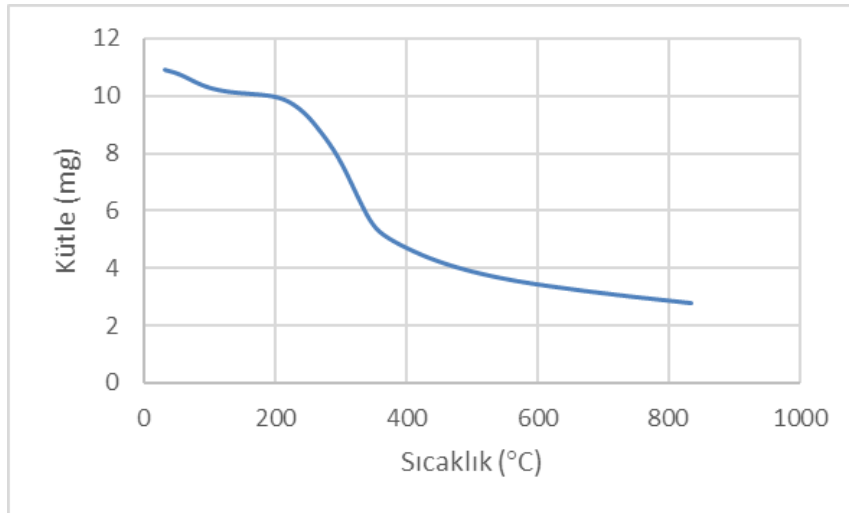
7.1.2. Gazlaştırma ürünlerinin empirik formülü

750 °C sıcaklık, 3 L/sa hava akış hızı, %20 katalizör oranı koşullarındaki doğrudan gazlaştırma işlemi sonucu elde edilen katı ürünün empirik formülü $(CH_{0,32}N_{0,02}O_{0,97})_n$, sıvı ürünün empirik formülü ise $(CH_{2,01}N_{0,17}O_{0,15})_n$ olarak hesaplanmıştır.

350 °C, 60 dk, %10 katalizör oranı, 50:1 su:biyokütle oranında gerçekleştirilmiş olan sıvılaştırma deneyi sonucu elde edilen katı ürünün empirik formülü $(CH_{0,8}N_{0,02}O_{0,68})_n$, molekül ağırlığı 23,98 g/mol olarak hesaplanmıştır. Aynı koşuldaki sıvı ürününün DCM'de çözünebilen kısmının empirik formülü $(CH_{1,97}N_{0,08}O_{0,14})_n$ olarak, molekül ağırlığı 17,36 g/mol olarak hesaplanmıştır.

7.1.3. Ayçekirdeği küspesinin termogravimetrik analiz sonuçları

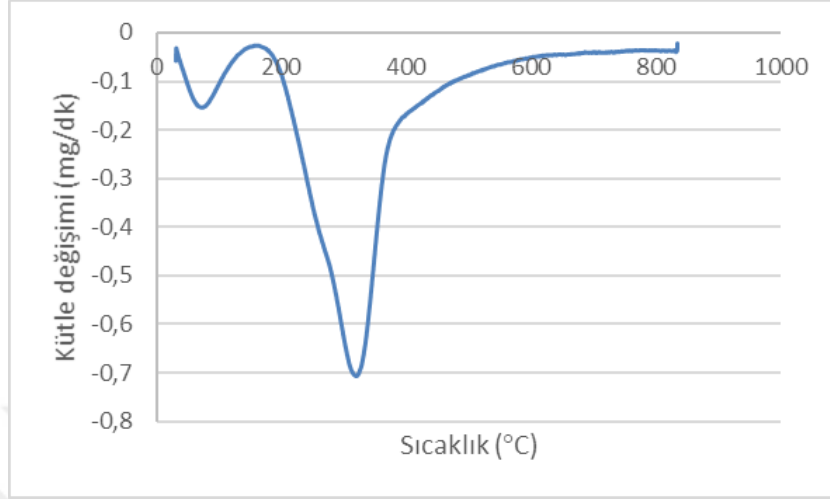
Biyokütlenin 5 °C/dk ısıtma hızında, azot atmosferinde gerçekleştirilen TGA sonucu Şekil 7.1'de verilmiştir.



Şekil 7.1 Biyokütlenin TGA eğrisi

Ayçekirdeği küspesinin sıcaklığa bağlı ağırlık değişimine bakıldığında, en büyük kütle kaybının (%45) 210 - 390 °C aralığında olduğu görülmüştür. Bu aralık

hemiselülozun bozunduğu aralıktır [48]. Diğer kütle kayıplarının daha iyi anlaşılabilmesi için TGA eğrisinin türevi olan DTG eğrisi Şekil 7.2’de verilmiştir.



Şekil 7.2 *Biyokütlenin DTG eğrisi*

Ayçekirdeği küspesinin DTG grafiğine bakıldığında, ikinci en büyük kütle kaybının (%6) 30 °C -100 °C aralığında olduğu görülmektedir. Bu pik, biyokütledeki nemin uzaklaştığı anı göstermektedir ve kimyasal analiz sonucu bulunan nem miktarıyla (%5) neredeyse eşittir.

7.1.4. Sıvılaştırma ürününün GC-MS sonuçları

Yüksek basınçlı reaktörde, 350 °C, 60 dk, %10 katalizör oranı, 50:1 su:biyokütle oranında gerçekleştirilmiş olan deney sonucu elde edilen sıvı ürünün kütlece %0,36’sı DCM’de çözülebilmektedir. DCM’de çözülebilen fazın GC-MS sonuçları Çizelge 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.2 Sıvı ürünün DCM'de çözünen fazının GC-MS sonuçları

Bileşik ismi	Empirik formülü	mol oranı (%)
Asetil tribütil sitrat	C ₂₀ H ₃₄ O ₈	73,88
Dekanoik asit dibütil esteri	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	5,73
Tribütil asonitat	C ₁₈ H ₃₀ O ₆	4,16
Elaidik asit metil esteri	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	3,93
Metil palmitat	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	3,18
Bütil sitrat	C ₁₈ H ₃₂ O ₇	2,58
Oktadekanoik asit metil esteri	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	1,17
Hekzadekanoik asit	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0,88
9-Oktadekanoik asit	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	0,67
4- metoksi fenol	C ₇ H ₈ O ₂	0,65
Diğerleri		3,00

Yukarıda görüldüğü gibi DCM'de çözünebilen fazın büyük çoğunluğunu asetil tribütil sitrat oluşturmaktadır.

7.2. Doğrudan Gazlaştırma

Bu bölümde doğrudan gazlaştırma işlemine etki eden parametreler incelenmektedir.

7.2.1. Reaksiyon sıcaklığının etkisi

Sıcaklığın etki ettiği parametrelerin özeti Çizelge 7.3'de verilmiştir.

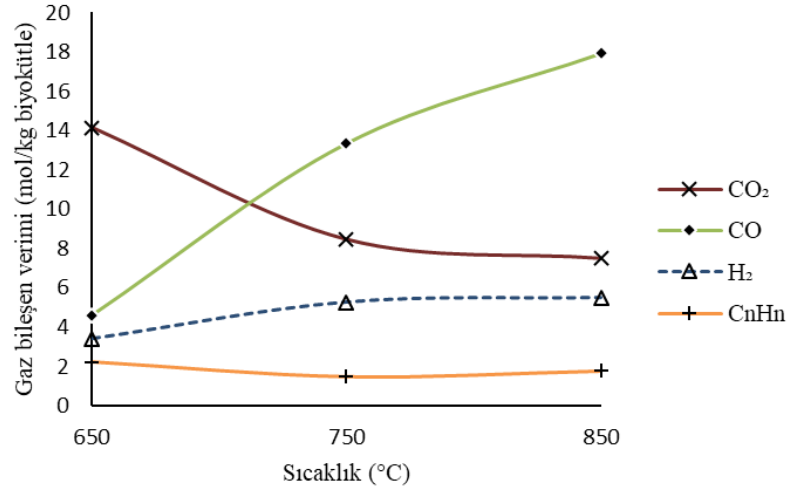
Çizelge 7.3 Sıcaklığın gaz ürün verimi ve ürünlerin dağılımına etkisi (3 L/sa hava akış hızı, katalizörsüz)

Sıcaklık (°C)	Gaz hacmi (mL)	Gaz bileşen verimleri (mol/kg biyokütle)				Ürün faz dağılımı (ağırlıkça %)			Ürün faz verimleri (g faz/g biyokütle)		
		H ₂	CO	CO ₂	C _n H _n	Katı	Sıvı	Gaz	Katı	Sıvı	Gaz
650	2660	3,41	4,61	14,13	2,20	22,76	6,65	70,59	0,26	0,08	0,81
750	3110	5,26	13,34	8,45	1,48	30,04	9,72	60,23	0,39	0,13	0,79
850	3600	5,49	17,92	7,48	1,76	31,37	0,68	67,94	0,40	0,01	0,88

Yukarıda görüldüğü gibi, en yüksek hidrojen (5,49 mol H₂/kg biyokütle), metan (1,43 mol CH₄/kg biyokütle) ve karbon monoksit (17,92 mol CO/kg biyokütle) verimleri; ayrıca en düşük karbon dioksit (7,48 mol CO₂/kg biyokütle), etan (0,14 mol C₂H₆/kg

biyokütle), etilen (0,078 mol C₂H₄/kg biyokütle), propilen ve propan (ikisi de yaklaşık 0,5 mol/kg biyokütle) verimleri 850 °C sıcaklıkta elde edilmiştir.

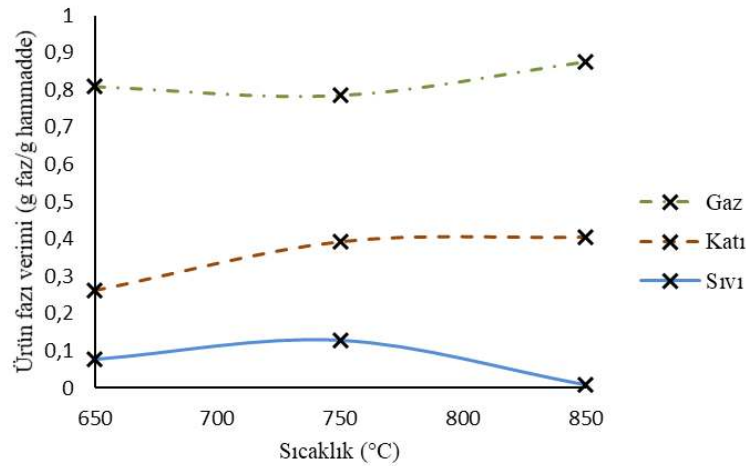
Sıcaklığın gaz bileşen verimlerine etkisi Şekil 7.3’de verilmiştir.



Şekil 7.3 Sıcaklığın gaz verimine etkisi (3 L/sa hava akış hızı, katalizörsüz)

Yukarıda görüldüğü gibi, hidrojen verimi sıcaklık ile yaklaşık %60 oranında artmıştır. Aynı şekilde karbon monoksitin de yaklaşık dört kat arttığı gözlemlenmiştir. He vd. (2009) araştırmalarında benzer bir davranış gözlemlemişlerdir ve bu durumu Le Chatelier prensibi ile açıklamışlardır [49].

Sıcaklığın ürün fazlarının verimine etkisi Şekil 7.4’de verilmiştir.



Şekil 7.4 Sıcaklığın ürün faz dağılımına etkisi (3 L/sa hava akış hızı, katalizörsüz)

Yukarıda görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça gaz verimi ve katı verimi artıp, sıvı verimi azalmıştır. Gaz karışımının üst ısı değeri sıcaklığa birlikte artmış olup, en yüksek değer olan 11024 kJ/m³'e 850 °C sıcaklıkta ulaşmıştır.

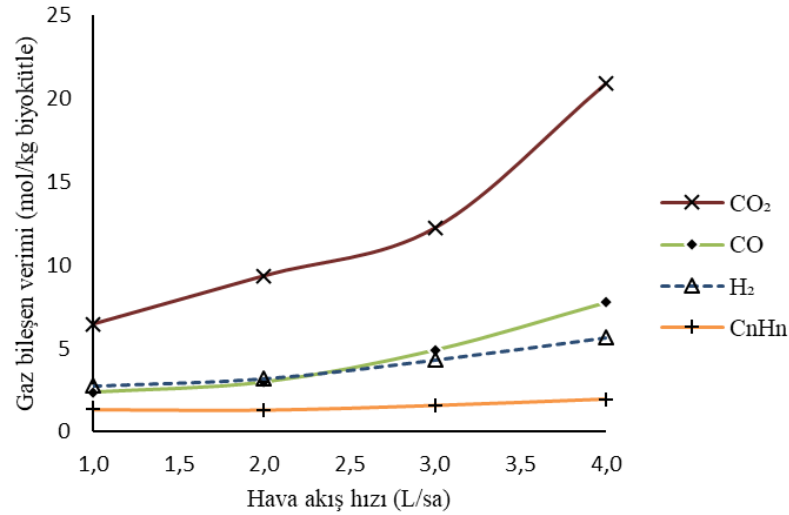
7.2.2. Kuru hava akış hızının etkisi

Kuru hava akış hızının etki ettiği parametrelerin özeti Çizelge 7.4'te verilmiştir.

Çizelge 7.4 Kuru hava akış hızının gaz ürün verimi ve ürünlerin dağılımına etkisi (ağırlıkça %20 K₂CO₃, 650 °C)

Hava akış hızı (L/sa)	Gaz hacmi (mL)	Gaz bileşen verimleri (mol/kg biyokütle)				Ürün faz dağılımı (ağırlıkça %)			Ürün faz verimleri (g faz/g biyokütle)		
		H ₂	CO	CO ₂	C _n H _n	Katı	Sıvı	Gaz	Katı	Sıvı	Gaz
1,0	1375	2,75	2,36	6,46	1,35	44,08	13,87	42,05	0,41	0,13	0,39
2,0	1825	3,18	2,97	9,36	1,32	38,93	14,20	46,87	0,44	0,16	0,53
3,0	2575	4,30	4,89	12,22	1,59	30,77	16,81	52,42	0,42	0,23	0,72
4,0	3875	5,63	7,75	20,87	1,95	17,91	13,57	68,52	0,31	0,24	1,19

Şekil 7.5'de kuru hava akış hızının gaz bileşen verimlerine etkisi verilmiştir.

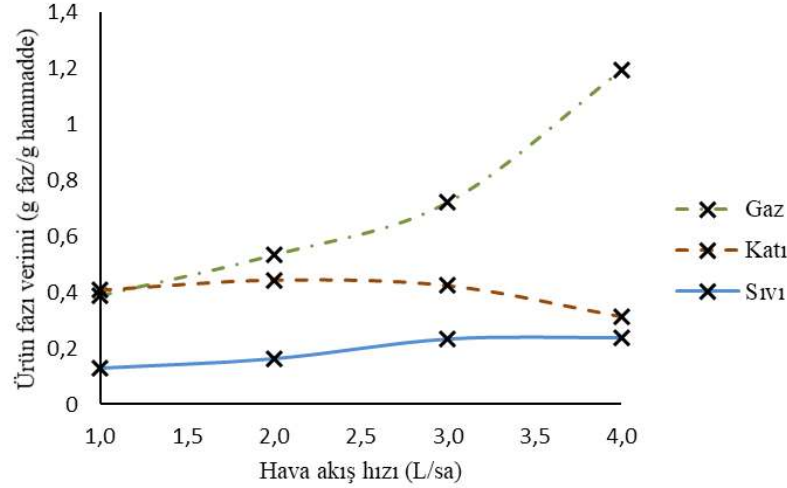


Şekil 7.5 Kuru hava akış hızının gaz verimine etkisi (ağırlıkça %20 K₂CO₃, 650 °C)

Yukarıda görüldüğü gibi hava akış hızı 1 L/saatten 4 L/saate çıkarılmasının hidrojen verimini %90 arttırdığı görülmektedir. Bu durum artan akış hızının hidrojen açığa çıkan reaksiyonların stokiyometrisini daha iyi karşılaması ile açıklanabilir. Ancak, artan

hidrojen verimine rağmen hidrojenin molar kompozisyonu %20 seyrelmiştir. Metan ve karbondioksitin verimleri de sırasıyla %45 ve %168 artmıştır. Hava akış hızı 3 L/sa olduğunda, hidrojen gazının molar kompozisyonu sadece %3 seyreltiği halde, verimi %57 artmıştır, bu nedenle en uygun hava akış hızının 3 L/sa olduğuna karar verilmiştir.

Kuru hava akış hızının ürün faz verimlerine etkisi Şekil 7.6’da verilmiştir.



Şekil 7.6 Kuru hava akış hızının ürün faz dağılımına etkisi (ağırlıkça %20 K_2CO_3 , 650 °C)

Şekilden de görülebileceği üzere hava akış hızı arttıkça gaz ürün verimi ciddi bir artış göstermiş olup, katı ürün verimi azalmıştır. Sıvı ürün veriminde ufak bir artış gözlemlenmiştir. Gaz karışımının ısı değeri hava besleme hızı arttıkça azalmıştır. Bu beklenen bir durumdur çünkü fazla hava yanma reaksiyonlarına girerek karbondioksit miktarını arttırmaktadır. En yükek üst ısı değeri 1 L/sa hava akış hızında elde edilmiştir ve 9139 kJ/m³’dür.

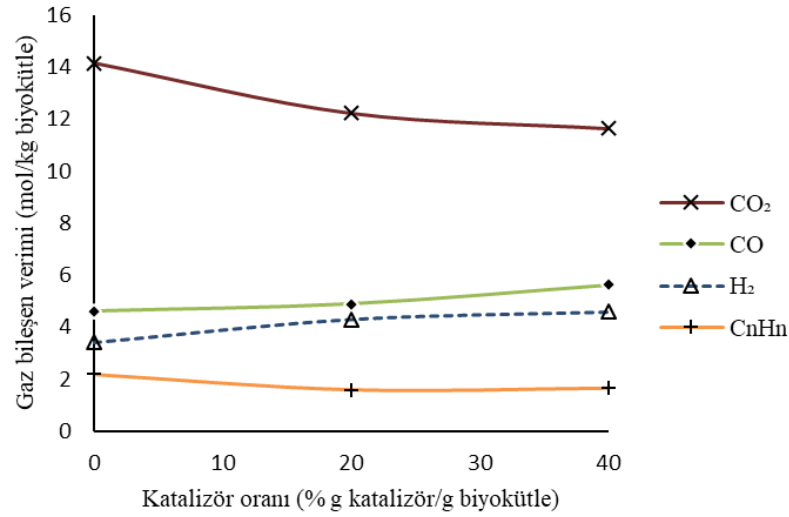
7.2.3. Katalizör oranının etkisi

Katalizör oranının etki ettiği parametrelerin özeti Çizelge 7.5’te verilmiştir.

Çizelge 7.5 Katalizör oranının gaz ürün verimi ve ürünlerin dağılımına etkisi (650 °C, 3 L/sa kuru hava akış hızı)

Katalizör oranı (ağ. %)	Gaz hacmi (mL)	Gaz bileşen verimleri (mol/kg biyokütle)				Ürün faz dağılımı (ağırlıkça %)			Ürün faz verimleri (g faz/g biyokütle)		
		H ₂	CO	CO ₂	C _n H _n	Katı	Sıvı	Gaz	Katı	Sıvı	Gaz
0	2660	3,41	4,61	14,13	2,20	22,76	6,65	70,59	0,26	0,08	0,81
20	2575	4,30	4,89	12,22	1,59	30,77	16,81	52,42	0,42	0,23	0,72
40	2710	4,59	5,63	11,64	1,65	39,32	6,45	54,23	0,52	0,09	0,72

Katalizör oranının gaz ürün bileşen verimlerine etkisi Şekil 7.7’de gösterilmiştir.

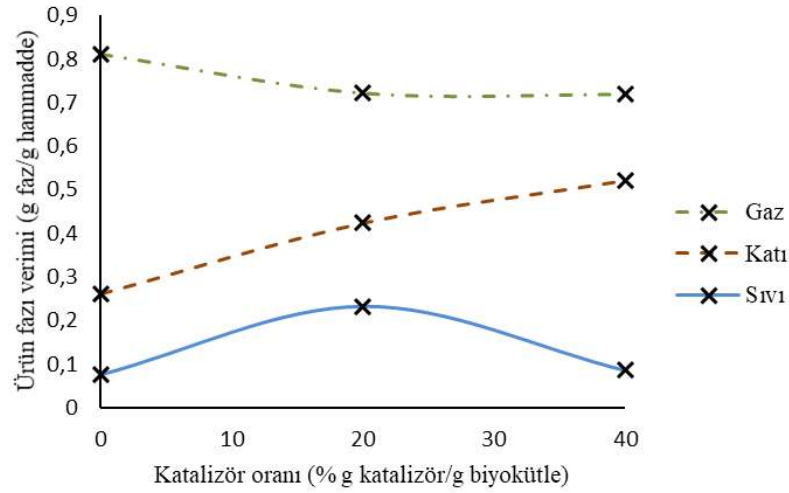


Şekil 7.7 K₂CO₃ : biyokütle oranının gaz verimine etkisi (650 °C, 3 L/sa kuru hava akış hızı)

Yukarıda görüldüğü üzere, katalizör oranı %40’a arttırıldığında, hidrojen verimi 4,59 mol H₂/kg biyokütle’ye, karbon monoksit verimi ise 5,63 mol CO/kg biyokütle’ye ulaşmıştır.

Katalizör oranının artmasıyla etilen, etan, propilen ve propanın verimleri azalmıştır. Demirbaş, K₂CO₃ kullanımının stabil kimyasal yapıların oluşmasına engel olduğunu ve oksijen transfer mekanizması ile C-C bağlarını güçsüzleştirerek kompleks piroliz reaksiyonlarının aktivasyon enerjisini düşürdüğünü belirtmiştir [50]. C_nH_n bileşiklerindeki azalma bu durumdan dolayı olmuştur.

Katalizör oranının ürün faz verimlerine etkisi Şekil 7.8’de verilmiştir.



Şekil 7.8 K_2CO_3 : biyokütle oranının ürün faz dağılımına etkisi (650 °C, 3 L/sa kuru hava akış hızı)

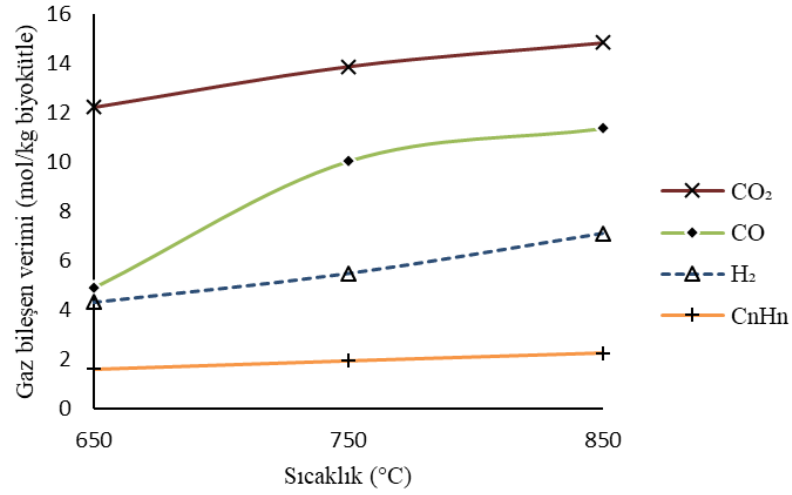
Yukarıda görüldüğü üzere, katalizör oranı arttıkça gaz ürün veriminde eser miktarda bir düşüş olmakla birlikte, Çizelge 7.5’de görüldüğü gibi toplam gaz hacmi artmıştır. Bunun sebebi oluşan gaz ürünündeki hidrojen oranının artmış olması ve hidrojenin molekül ağırlığının diğer bileşenlerinkinden çok daha düşük olmasıdır. Aynı şekilde katı ürün verimi de katalizör miktarı ile birlikte artış göstermiştir. En yüksek sıvı ürün verimi %20 katalizör kullanıldığında elde edilmiştir. Gaz karışımının üst ısıl değeri katalizör oranıyla birlikte artmış olup, en yüksek değer olan 8789 kJ/m³’e %40 katalizör oranında ulaşılmıştır.

Aynı deney %20 katalizör oranında 750 °C ve 850 °C sıcaklıklarda tekrarlanmış ve bu koşullarda sıcaklığın etki ettiği parametrelerin özeti Çizelge 7.6’da verilmiştir.

Çizelge 7.6 Sıcaklığın gaz ürün verimi ve ürünlerin dağılımına etkisi (%20 K_2CO_3 , 3 L/sa kuru hava akış hızı)

Sıcaklık (°C)	Gaz hacmi (mL)	Gaz bileşen verimleri (mol/kg biyokütle)				Ürün faz dağılımı (ağırlıkça %)			Ürün faz verimleri (g faz/g biyokütle)		
		H ₂	CO	CO ₂	C _n H _n	Katı	Sıvı	Gaz	Katı	Sıvı	Gaz
650	2575	4,30	4,89	12,22	1,59	30,77	16,81	52,42	0,42	0,23	0,72
750	3025	5,48	10,05	13,89	1,93	26,68	8,64	64,68	0,39	0,13	0,95
850	3140	7,11	11,38	14,85	2,25	27,81	0,61	71,58	0,40	0,01	1,04

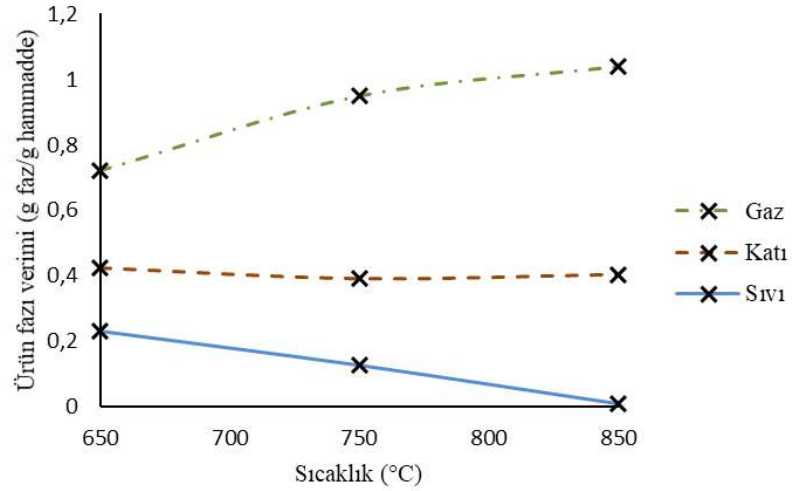
%20 katalizör oranında sıcaklığın gaz bileşen verimine etkisi Şekil 7.9’da verilmiştir.



Şekil 7.9 Sıcaklığın %20 katalizörlü ortamda gaz verimine etkisi (%20 K₂CO₃, 3 L/sa kuru hava akış hızı)

Yukarıda görüldüğü gibi, 750 °C ve 850 °C sıcaklıklarında hidrojen verimi sırasıyla 5,48 ve 7,11 mol/kg biyokütle olarak bulunmuştur.

Şekil 7.10'da %20 katalizör kullanıldığında sıcaklığın etkisi gösterilmektedir.



Şekil 7.10 Sıcaklığın ürün faz dağılımına etkisi (%20 K₂CO₃, 3 L/sa kuru hava akış hızı)

Yukarıda görüldüğü gibi katalizör, sıcaklıkla birlikte gaz verimini arttırarak sıvı verimini azaltmaktadır. Gaz karışımının üst ısı değeri sıcaklıkla birlikte artmış olup en yüksek değere (9466 kJ/m³) 850 °C sıcaklıkta ulaşılmıştır. Bu değer, katalizörsüz çalışmadaki değerden düşüktür. Bunun sebebi katalizörün metan verimini düşürmüş olmasıdır.

850 °C’de %20 K₂CO₃ kullanılarak yapılan doğrudan gazlaştırma deneyinin hidrojen verimi 7,11 mol H₂/kg biyokütle’dir ve bu değer Christodoulou vd. (2014) tarafından aynı koşullarda elde ettiği değere (7,41 mol H₂/kg biyokütle) çok yakındır. İki sonuç arasındaki ufak fark, bu çalışmada kullanılmış olan reaktörün kesikli bir reaktör olup, Christodoulou vd. tarafından kullanılan reaktörün sürekli bir reaktör olmasındandır [28].

7.3. İki Basamaklı Gazlaştırma

Bu bölümde biyokütle öncelikle yüksek basınçlı reaktörde sulu ortamda sıvılaştırılmış ve daha sonra sıvılaştırma sonucu oluşan sıvı ürün katalitik buhar reformingi ile gazlaştırılmıştır.

7.3.1. Yüksek basınçlı reaktörde sıvılaştırma

Bu bölümde yüksek basınçlı reaktörde yapılan sıvılaştırma işlemlerine etki eden parametreler incelenmektedir. Yapılan bütün deneylerde reaktör basıncı 100-140 bar aralığında okunmuştur.

7.3.1.1. Su oranının etkisi

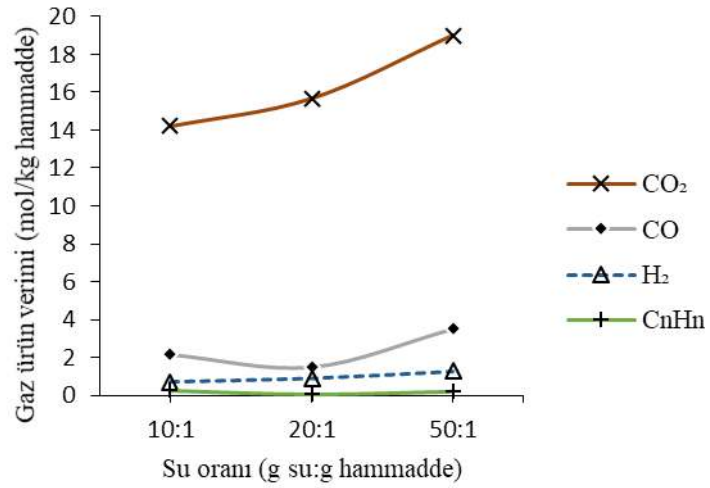
Su:biyokütle oranının etki ettiği parametrelerin özeti Çizelge 7.7’de verilmiştir.

Çizelge 7.7 Su:Biyoütle oranının gaz ürün verimi ve ürünlerin dağılımına etkisi (60 dk, %10 NaOH, 300 °C, 100-140 bar)

Su oranı	Gaz hacmi (mL)	Gaz bileşen verimleri (mol/kg biyokütle)				Ürün faz dağılımı (ağırlıkça %)			Ürün faz verimleri (g faz/g biyokütle)		
		H ₂	CO	CO ₂	C _n H _n	Katı	Sıvı	Gaz	Katı	Sıvı	Gaz
10:1	1550	0,72	2,15	14,22	0,26	1,93	62,19	35,88	0,21	6,87	3,96
20:1	1555	0,91	1,48	15,68	0,06	0,71	79,50	19,78	0,15	16,75	4,17
50:1	1750	1,29	3,51	19,00	0,22	0,24	83,75	16,01	0,12	42,70	8,16

Yukarıda görüldüğü gibi en yüksek gaz ürün hacmi (1750 mL) 50:1 su:biyokütle oranında elde edilmiştir. Su oranı arttıkça üst ısıl değer artmış olup en yüksek ısıl değere (2952 kJ/m³) 50:1 su oranında ulaşılmıştır. Bu durum su oranıyla birlikte hidrojen ve karbon monoksit veriminin artmasından kaynaklanmaktadır.

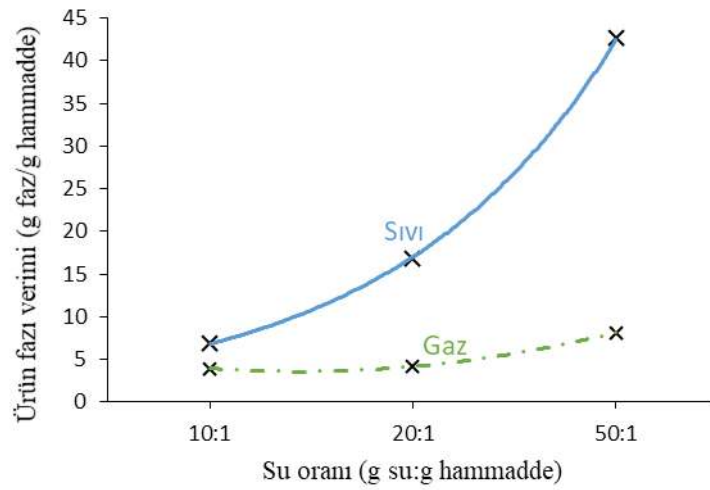
Su oranının gaz bileşen verimlerine etkisi Şekil 7.11’de görülmektedir.



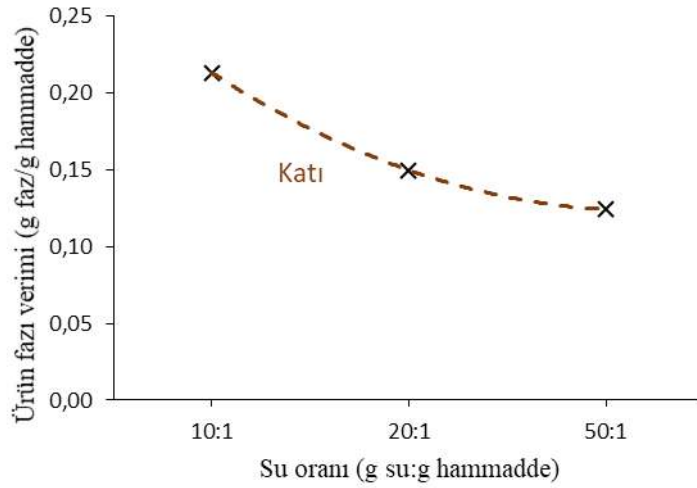
Şekil 7.11 Su:Biyo-kütle oranının gaz verimine etkisi (60 dk, %10 NaOH, 300 °C, 100-140 bar)

Yukarıda görüldüğü gibi En yüksek hidrojen verimi (1,29 mol H₂/kg biyo-kütle), karbondioksit verimi (19,00 mol CO₂/kg biyo-kütle) ve karbon monoksit verimi (3,51 mol CO/kg biyo-kütle) 50:1 su:biyo-kütle oranında elde edilmiştir.

Su oranının ürün faz verimlerine etkisi Şekil 7.12 ve Şekil 7.13’de gösterilmiştir.



Şekil 7.12 Su:Biyo-kütle oranının sıvı ve gaz ürün miktarına etkisi (60 dk, %10 NaOH, 300 °C, 100-140 bar)



Şekil 7.13 Su:Biyokütle oranının katı ürün miktarına etkisi (60 dk, %10 NaOH, 300 °C, 100-140 bar)

Yukarıdaki şekillerde görüldüğü gibi, en yüksek sıvı ürün verimi (42,70 g/g biyokütle) ve gaz ürün verimi (8,16 g/g biyokütle) ağırlıkça 50:1 su:biyokütle oranında, en yüksek katı ürün verimi (0,21 g) ağırlıkça 10:1 su:biyokütle oranında elde edilmiştir.

En yüksek sıvı ve gaz ürün verimleri ile hidrojen veriminin 50:1 su:biyokütle oranında elde edilmiş olmasından dolayı, bundan sonraki deneylerde su:biyokütle oranı hep 50:1 olarak seçilmiştir.

7.3.1.2. Reaksiyon süresinin etkisi

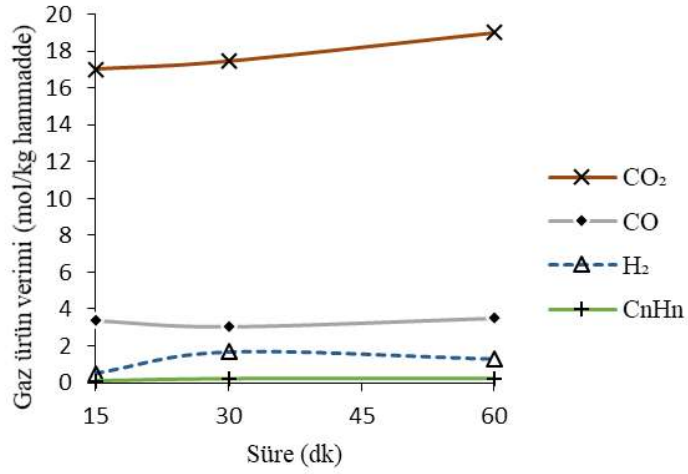
Reaksiyon süresinin etki ettiği parametrelerin özeti Çizelge 7.8’de verilmiştir.

Çizelge 7.8 Reaksiyon süresinin gaz ürün verimi ve ürünlerin dağılımına etkisi (300 °C, %10 NaOH, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar)

Süre (dk)	Gaz hacmi (mL)	Gaz bileşen verimleri (mol/kg biyokütle)				Ürün faz dağılımı (ağırlıkça %)			Ürün faz verimleri (g faz/g biyokütle)		
		H ₂	CO	CO ₂	C _n H _n	Katı	Sıvı	Gaz	Katı	Sıvı	Gaz
15	1605	0,49	3,38	17,01	0,08	0,23	93,55	6,23	0,12	47,58	3,17
30	1669	1,68	3,02	17,45	0,21	0,23	92,27	7,49	0,12	47,11	3,83
60	1750	1,29	3,51	19,00	0,22	0,24	83,75	16,01	0,12	42,70	8,16

Yukarıda görüldüğü gibi, en yüksek gaz ürün hacmi (1750 mL) ve en yüksek gaz faz oranı (ağ. %16,01) ve verimi (8,16 g gaz/g biyokütle) 60 dakika reaksiyon süresinde elde edilmiştir. En yüksek üst ısıl değere (3007 kJ/m³) 30 dk reaksiyon süresinde ulaşılmıştır.

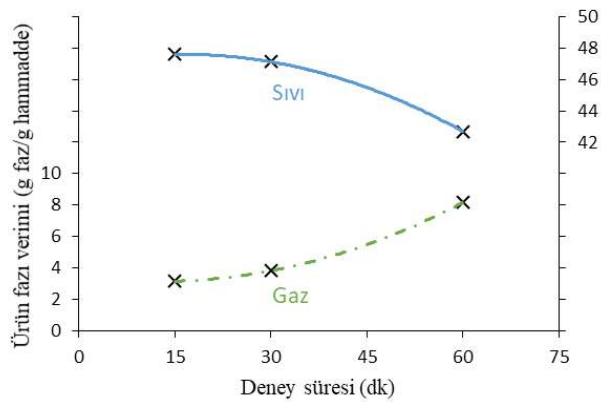
Reaksiyon süresinin gaz bileşen verimlerine etkisi Şekil 7.14’de görülmektedir.



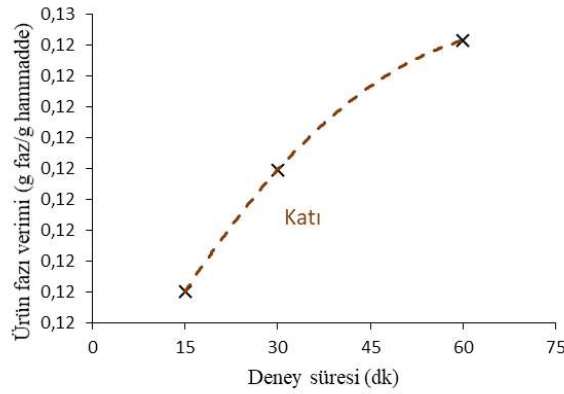
Şekil 7.14 Reaksiyon süresinin gaz verimine etkisi (300 °C, %10 NaOH, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar)

Yukarıda görüldüğü gibi, en yüksek hidrojen verimi (1,68 mol H₂/kg biyokütle) 30 dakika reaksiyon süresinde elde edilmiştir. En yüksek karbondioksit (19,00 mol CO₂/kg biyokütle) ve hidrokarbon verimi (0,22 mol C_nH_n/kg biyokütle) 30 dakika reaksiyon süresinde elde edilmiştir. En yüksek karbon monoksit (3,38 mol CO/kg biyokütle) verimi 15 dakikada elde edilmiştir.

Reaksiyon süresinin ürün faz verimlerine etkisi Şekil 7.15 ve Şekil 7.16’da gösterilmiştir.



Şekil 7.15 Reaksiyon süresinin sıvı ve gaz ürün miktarına etkisi (300 °C, %10 NaOH, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar)



Şekil 7.16 Reaksiyon süresinin katı ürün miktarına etkisi (300 °C, %10 NaOH, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar)

Yukarıdaki şekillerde görüldüğü gibi, en yüksek sıvı ürün verimi (47,58 g/g biyokütle) 15 dk reaksiyon süresinde, en yüksek gaz ürün verimi (8,16 g/g biyokütle) ve katı ürün verimi (0,12 g/g biyokütle) 60 dakika reaksiyon süresinde elde edilmiştir.

En yüksek gaz hacmi ve gaz oranı 60 dakikalık reaksiyon süresinde elde edildiği için ilerleyen sabit reaksiyon süresi gerektiren deneylerde 60 dakikalık reaksiyon süresi kullanılmıştır.

7.3.1.3. Reaksiyon sıcaklığının etkisi

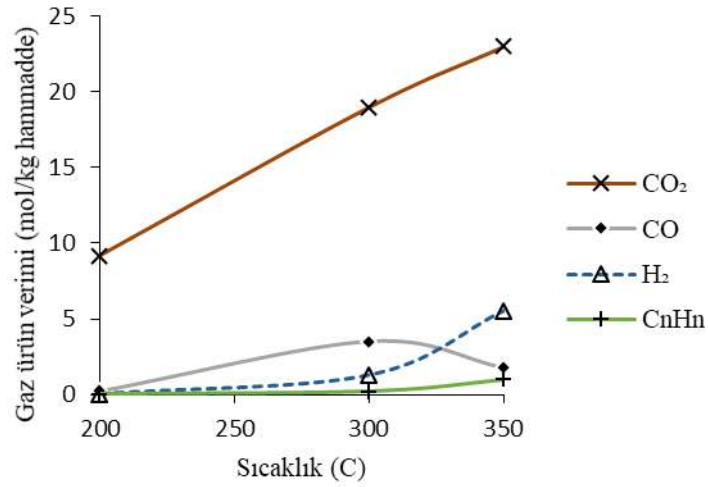
Reaksiyon sıcaklığının etki ettiği parametrelerin özeti Çizelge 7.9’da verilmiştir.

Çizelge 7.9 Reaksiyon sıcaklığının gaz ürün verimi ve ürünlerin dağılımına etkisi (60 dk, %10 NaOH, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar)

Sıcaklık (°C)	Gaz hacmi (mL)	Gaz bileşen verimleri (mol/kg biyokütle)				Ürün faz dağılımı (ağırlıkça %)			Ürün faz verimleri (g faz/g biyokütle)		
		H ₂	CO	CO ₂	C _n H _n	Katı	Sıvı	Gaz	Katı	Sıvı	Gaz
200	1049	0,04	0,23	9,18	0,03	0,65	78,51	20,84	0,33	40,05	10,63
300	1750	1,29	3,51	19,00	0,22	0,24	83,75	16,01	0,12	42,70	8,16
350	2130	5,55	1,78	23,01	1,03	0,15	85,37	14,48	0,07	42,81	7,26

Yukarıda görüldüğü gibi en yüksek gaz hacmi (2130 mL) 350 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Gaz ürünün üst ısı değeri sıcaklıkla birlikte büyük miktarda artmış, en yüksek ısı değere (4434 kJ/m³) 350 °C’de ulaşılmıştır.

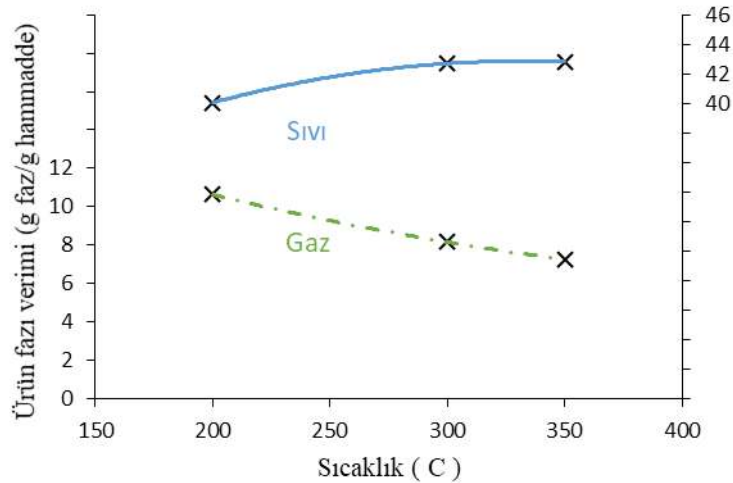
Reaksiyon sıcaklığının gaz ürün bileşen verimlerine etkisi Şekil 7.17’de görülmektedir.



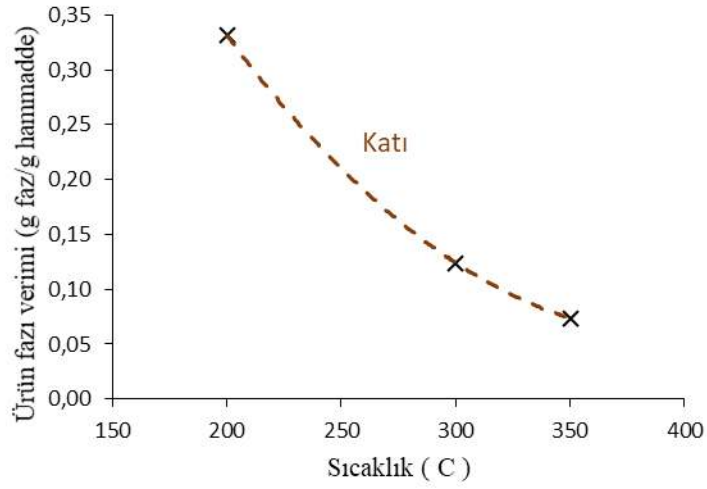
Şekil 7.17 Reaksiyon sıcaklığının gaz verimine etkisi (60 dk, %10 NaOH, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar)

Yukarıda görüldüğü gibi, en yüksek hidrojen verimi (8,07 mol H₂/kg biyokütle), karbondioksit verimi (33,48 mol CO₂/kg biyokütle), karbon monoksit verimi (2,59 mol CO/kg biyokütle) ve hidrokarbon verimi (1,49 mol C_nH_n /kg biyokütle) 350 °C'de elde edilmiştir.

Sıcaklığın ürün faz verimlerine etkisi Şekil 7.18 ve Şekil 7.19'da gösterilmiştir.



Şekil 7.18 Reaksiyon sıcaklığının sıvı ve gaz ürün miktarına etkisi (60 dk, %10 NaOH, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar)



Şekil 7.19 Reaksiyon sıcaklığının katı ürün miktarına etkisi (60 dk, %10 NaOH, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar)

Yukarıda görüldüğü gibi, en yüksek sıvı ürün verimi (42,81 g/g biyokütle) 350 °C'de elde edilmiştir ancak bu verim 300 °C'de elde edilene (42,70 g/g biyokütle) çok yakındır. En yüksek gaz ürün verimi (10,63 g/g biyokütle) ve katı ürün verimi (0,66 g/g biyokütle) 200 °C'de elde edilmiştir. En yüksek gaz ürün hacmi (2830 mL) 350 °C'de elde edilmiştir.

7.3.1.4. Katalizör oranının etkisi

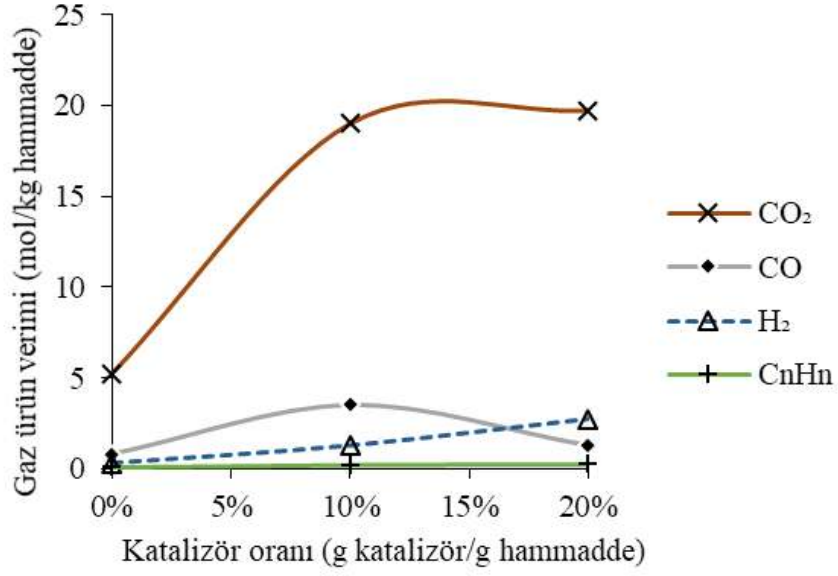
Katalizör oranının etki ettiği parametrelerin özeti Çizelge 7.10'da verilmiştir.

Çizelge 7.10 Katalizör oranının gaz ürün verimi ve ürünlerin dağılımına etkisi (60 dk, 300 °C, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar)

Katalizör oranı (ağ. %)	Gaz hacmi (mL)	Gaz bileşen verimleri (mol/kg biyokütle)				Ürün faz dağılımı (ağırlıkça %)			Ürün faz verimleri (g faz/g biyokütle)		
		H ₂	CO	CO ₂	C _n H _n	Katı	Sıvı	Gaz	Katı	Sıvı	Gaz
0	904	0,32	0,81	5,25	0,08	0,25	91,56	8,19	0,13	46,55	4,16
10	1750	1,29	3,51	19,00	0,22	0,24	83,75	16,01	0,12	42,70	8,16
20	1755	2,74	1,28	19,72	0,26	0,37	68,71	30,91	0,19	34,93	15,71

Yukarıda görüldüğü gibi en yüksek gaz ürün hacmi (1755 mL) %20 katalizör varlığında elde edilmiştir. En yüksek ısı değere (2952 kJ/m³) %10 katalizör oranında ulaşılmıştır.

Katalizör oranının gaz bileşen verimlerine etkisi Şekil 7.20'de görülmektedir.

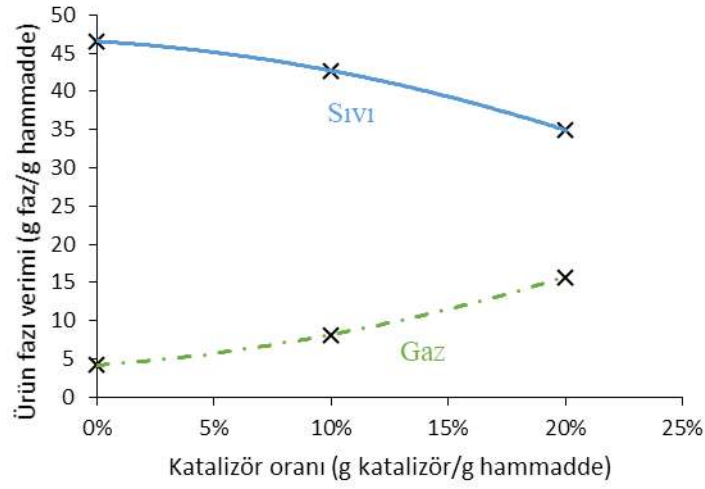


Şekil 7.20 Katalizör oranının gaz verimine etkisi (60 dk, 300 °C, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar)

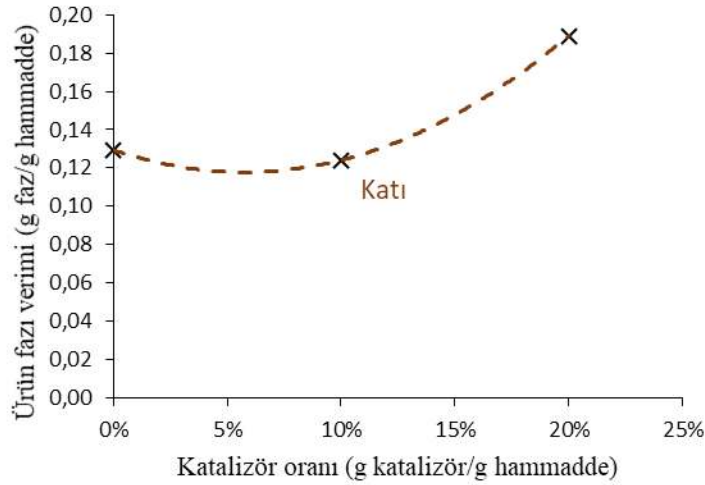
Yukarıda görüldüğü üzere, en yüksek hidrojen verimi (2,74 mol H₂/kg biyokütle), karbondioksit verimi (19,72 mol CO₂/kg biyokütle) ve hidrokarbon verimi (0,26 mol C_nH_n/kg biyokütle) %20 katalizör oranında, en yüksek karbon monoksit verimi ise (3,51 mol CO/kg biyokütle) %10 katalizör oranında, elde edilmiştir.

Katalizörsüz yapılan deneylerde çıkan hidrojen miktarı yok sayılabilecek kadar düşük olup, yüksek katran oluşumu gözlemlenmiştir. NaOH kullanımının bu sorunları giderdiği gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar Muangrat'ın bulgularıyla uyumaktadır [37].

Katalizör oranının ürün faz verimlerine etkisi Şekil 7.21 ve Şekil 7.22'de gösterilmiştir.



Şekil 7.21 Katalizör oranının sıvı ve gaz ürün miktarına etkisi (60 dk, 300 °C, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar)



Şekil 7.22 Katalizör oranının katı ürün miktarına etkisi (60 dk, 300 °C, 50:1 Su:biyokütle oranı, 100-140 bar)

Yukarıda görüldüğü üzere, en yüksek sıvı ürün verimi (46,55 g/g biyokütle) katalizörsüz koşulda, en yüksek katı ürün verimi (0,19 g/g biyokütle) ve gaz ürün verimi (15,71 g/g biyokütle) ağırlıkça %20 katalizör varlığında elde edilmiştir.

7.3.1.5. En uygun sıvı ürünün ve empirik formülünün belirlenmesi

Sıvılaştırma deneylerinde, en yüksek hidrojen verimi, sıvı ürün verimi ve gaz hacmi 350 °C sıcaklıkta, 60 dakika deney süresinde, %10 NaOH ve 50:1 su:biyokütle oranı

kullanılarak elde edilmiştir. Bu nedenle 2 aşamalı gazlaştırma işleminin 2. aşamasında ve Aspen simülasyonunda kullanılmak üzere bu koşulda elde edilmiş olan sıvı ürün seçilmiştir.

Aspen simülasyonunun yapılabilmesi için öncelikle kullanılan sıvı ürünün empirik formülü gerekmektedir. Sıvı ürünün DCM'li fazının empirik formülü elementel analiz sonucunda $C_1H_{1,97}N_{0,08}O_{0,14}$ olarak belirlenmiş olup, sulu fazın empirik formülü elementel mol denkliği ile aşağıdaki gibi hesaplanmıştır. Deney sonucu elde edilen sıvı ürünün kütlece %0,36'sı DCM'de çözülebilmektedir.

Sıvılaştırma reaksiyonuna girenler

Sıvılaştırma reaksiyonuna giren biyokütle ve suyun içerdiği elementlerin toplam miktarı mol cinsinden hesaplanmıştır. Hesaplama işleminde kullanılan veriler ve sonuçlar Çizelge 7.11'de verilmiştir.

Çizelge 7.11 Reaksiyona giren maddeler ve içerdikleri toplam element miktarı

Madde	Formülü	Toplam ağırlık (g)	Toplam miktar* (mol)	İçeriğindeki elementlerin miktarı (mol)*			
				C	H	N	O
Biyokütle	$CH_{1,55}N_{0,16}O_{0,65}$	2,13910	0,08160	0,08160	0,12650	0,01311	0,05304
Su	H_2O	100,00000	5,55100	0,00000	11,1019	0,00000	5,55100
TOPLAM		102,13910	5,63260	0,08160	11,2284	0,01306	5,60400

* Hesaplanan değerler

Sıvılaştırma reaksiyonundan çıkanlar

Öncelikle gaz ürünün empirik formülü ve içerdiği element miktarları hesaplanmıştır. Bu işlem ve sonucu Çizelge 7.12'da verilmiştir.

Çizelge 7.12 Gaz ürünündeki elementlerin miktarları

Bileşik adı	n (Bileşiğin mol miktarı)	v _i (Elementlerin stokiometrik katsayıları)			n·v _i (Elementlerin mol miktarları)		
		C	H	O	C	H	O
Hidrojen	0,011310	0	2	0	0,000000	0,022618	0,000000
Metan	0,001070	1	4	0	0,001068	0,00427	0,000000
Karbonmonoksit	0,003630	1	0	1	0,003625	0,000000	0,003625
Karbondioksit	0,046910	1	0	2	0,046911	0,000000	0,093823
Etilen	0,000224	2	4	0	0,000448	0,000895	0,000000
Etan	0,000237	2	6	0	0,000473	0,001419	0,000000
Propilen	0,000435	3	6	0	0,001304	0,002608	0,000000
Propan	0,000128	3	8	0	0,000384	0,001023	0,000000
TOPLAM					0,054210	0,032830	0,097450

Daha sonra reaksiyondan çıkan katı ürün ve sıvı ürünün DCM’de çözünen fazının içerdiği elementlerin toplam miktarı mol cinsinden hesaplanmıştır. Hesaplama işleminde kullanılan veriler ve sonuçları Çizelge 7.13’de verilmiştir.

Çizelge 7.13 Reaksiyondan çıkan maddeler ve içerdikleri toplam element miktarı

Madde	Formülü	Toplam ağırlık (g)	Toplam miktar* (mol)	İçeriğindeki elementlerin miktarı (mol)*			
				C	H	N	O
Katı ürün	CH _{0,8} N _{0,02} O _{0,68}	0,1503	0,00627	0,00627	0,00502	0,00013	0,00426
DCM’li faz	CH _{1,97} N _{0,08} O _{0,14}	0,3600	0,02074	0,02074	0,04086	0,00166	0,00290
Gaz ürün	CH _{0,6} O _{1,80}	2,2433	0,06394	0,05421	0,03283	0,00000	0,09745
TOPLAM		2,7536	0,09090	0,08122	0,07871	0,00179	0,10460

* Hesaplanan değerler

Girenler ile çıkanlar arasındaki fark

Reaksiyona girenler ile çıkanlar arasındaki fark, sulu fazın içeriğini verecektir. Bu fark Çizelge 7.14’de verilmiştir.

Çizelge 7.14 Reaksiyona giren ve çıkanlar arasındaki fark

	Toplam ağırlık (g)	Toplam miktar (mol)	İçeriğindeki elementlerin miktarı (mol)			
			C	H	N	O
Toplam girenler	102,1391	5,6326	0,08160	11,22840	0,01306	5,60400
Toplam çıkanlar	2,7536	0,0909	0,08122	0,07871	0,00179	0,10460
FARK (sulu faz)	99,3855	5,5417	0,00038	11,14970	0,01127	5,49940

Reaksiyona 100 gram su beslenildiği halde sulu fazın ağırlığının yukarıda görüldüğü gibi 100'den az olması, suyun bir kısmının reaksiyonlarda harcanmış olduğunu göstermektedir. Yukarıdaki veriler kullanılarak, sulu fazın içeriğindeki elementlerin molar dağılımı hesaplanmış ve Çizelge 7.15'de verilmiştir.

Çizelge 7.15 Sulu fazdaki elementlerin molar oranı

	C	H	N	O
Sulu fazdaki oran (%mol)	0,002288	66,922000	0,067660	33,008073
	C/H = 3,1E-5		N/H = 1,2E-3	O/H = 0,49

Yukarıda görüldüğü gibi, sulu fazdaki karbon ve azot oranı çok düşük olup, hidrojen oranı oksijen oranının 2,027 katıdır. Bu nedenle, sulu fazın mümkün olduğu kadar çoğunun su olduğu varsayılmıştır. Bu durumda, sulu fazın 5,4994 mol'ü su olup, geriye kalan karbon, hidrojen ve azot, DCM'li faz ile birlikte "biyo-yağ" olarak tanımlanabilir. Biyo-yağın içeriği Çizelge 7.16'da hesaplanmıştır.

Çizelge 7.16 Biyo-yağın içerdiği element miktarı

	İçeriğindeki elementlerin miktarı (mol)			
	C	H	N	O
DCM'li faz	0,02074	0,04086	0,001659	0,002904
Sulu fazdan arta kalan	0,0003815	0,1509	0,01127	0
TOPLAM	0,02112	0,19176	0,01293	0,002904

Yukarıdaki veriler kullanılarak, biyo-yağın empirik formülü $\text{CH}_{9,08}\text{N}_{0,61}\text{O}_{0,14}$ olarak, molekül ağırlığı ise 31,95 g/mol olarak bulunur. Bu durumda sıvı ürünün molce %0,38'i biyo-yağ olup, sıvı ürünün ortalama molekül ağırlığı 18,07 g/mol'dür.

Bir mol biyo-yağın tam yanmasının gerçekleşmesi için 3,2 mol O₂ gerekmektedir. Bu veri, sıvı ürünün gazlaştırılması deneylerinde oluşan gaz miktarının doğru olarak hesaplanması için gerekli olacaktır.

7.3.2. Sıvı ürünün gazlaştırılması

Bu bölümde, sıvılaştırma deneyleri sonucunda elde edilmiş olan en uygun sıvı ürünün (SVÜ) sürekli akışlı reaktörde gazlaştırılması işlemine etki eden parametreler incelenmektedir.

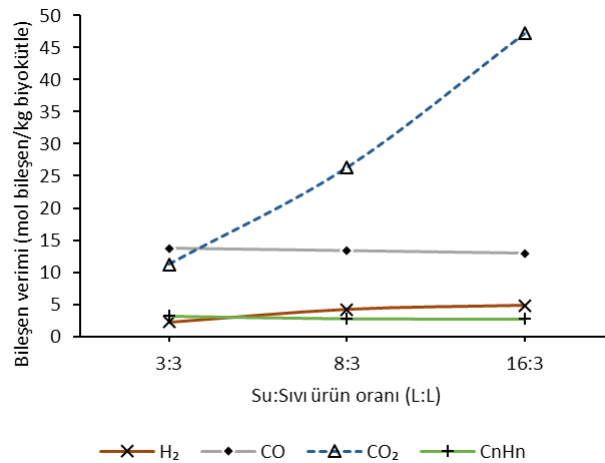
7.3.2.1. Katalizörsüz gazlaştırma

Katalizörsüz buhar reformingi deneyinin sonuçları Çizelge 7.17’de verilmiştir.

Çizelge 7.17 Katalizörsüz buhar reformingi sonuçları (0,1 L/dk hava akış hızı, 800 °C sıcaklık)

Su:SVÜ (hac.)	Bileşen çıkış hızları (mol/dk)				Bileşen verimleri (mol/kg biyokütle)			
	H ₂	CO	CO ₂	CnHn	H ₂	CO	CO ₂	CnHn
3:3	6,35E-06	3,85E-05	3,16E-05	8,87E-06	2,26	13,70	11,23	3,16
8:3	1,19E-05	3,75E-05	7,39E-05	7,84E-06	4,22	13,35	26,30	2,79
16:3	1,36E-05	3,65E-05	1,33E-04	7,76E-06	4,83	12,97	47,25	2,76

Katalizörsüz buhar reformingi deneyinde, su:SVÜ oranının gaz verimlerine etkisi Şekil 7.23’de verilmiştir.



Şekil 7.23 Katalizörsüz yapılan sürekli gazlaştırma reaksiyonlarının bileşen verimleri (0,1 L/dk hava akış hızı, 800 °C sıcaklık)

Yukarıda görüldüğü üzere, su:SVÜ oranı 3:3'den 16:3'e yükseldiğinde, hidrojen, karbon dioksit ve hidrokarbon verimleri sırasıyla %16, %221 ve %17 artmış olup, karbon monoksit verimi %20 azalmıştır. En yüksek hidrojen verimi (3,34 mol H₂/kg biyokütle) hacimce 16:3 su:SVÜ oranında elde edilmiştir. Bu koşulda toplam gaz ve sıvı ürün çıkış hızları sırasıyla 102 ve 0,84 mL/dk'dır.

7.3.2.2. Katalizörlü gazlaştırma

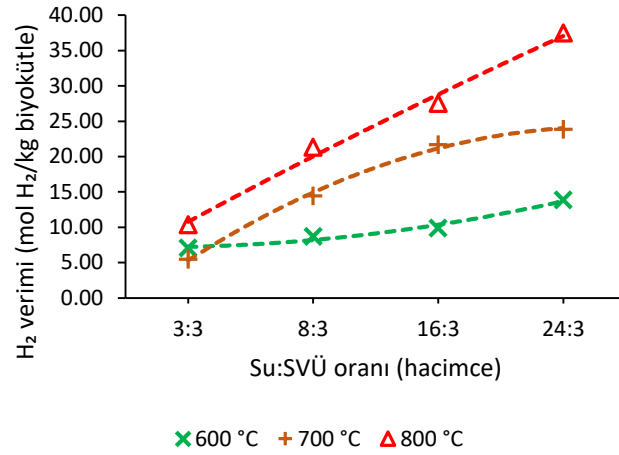
%30'luk Ni/Al katalizörü kullanılarak yapılan deneylerin sonucu Şekil 7.24'de verilmiştir. Bu deneylerde sıvı ürün (0,12 mL/dk) ve hava (0,1 L/dk) besleme hızları sabit tutulmuş olup, üç farklı sıcaklıkta (600, 700, 800 °C) su besleme hızının (0,12, 0,32, 0,64, 0,96 mL/dk) etkisi incelenmiştir. Denenen parametrelerin etki ettiği bileşen verim ve konsantrasyonları Çizelge 7.18'da verilmiştir.

Çizelge 7.18 Katalitik buhar reformingi deneyinin bileşen konsantrasyonları ve verimleri

	Su:SVÜ (hac.)	Bileşen verimleri (mol/kg biyokütle)				Bileşen konsantrasyonları (% mol)			
		H ₂	CO	CO ₂	CnHn	H ₂	CO	CO ₂	CnHn
600 °C	3:3	8,59	2,31	157,26	1,97	5,05	1,36	92,43	1,16
	8:3	8,68	5,61	131,21	0,47	5,95	3,84	89,89	0,32
	16:3	9,86	8,34	113,91	3,21	7,29	6,16	84,18	2,37
	24:3	13,87	13,63	126,15	7,11	8,63	8,48	78,47	4,42
700 °C	3:3	5,46	3,87	119,24	8,06	4,00	2,83	87,29	5,90
	8:3	14,41	15,42	89,92	1,56	11,88	12,71	74,12	1,29
	16:3	21,66	26,56	63,28	0,34	19,37	23,75	56,59	0,30
	24:3	23,85	28,86	45,34	1,25	24,02	29,06	45,66	1,26
800 °C	3:3	10,34	9,13	231,72	18,21	3,84	3,39	86,02	6,76
	8:3	21,31	24,70	181,08	12,12	8,91	10,33	75,70	5,07
	16:3	27,50	47,55	191,14	9,28	9,98	17,26	69,38	3,37
	24:3	33,98	74,45	120,43	1,96	14,72	32,25	52,17	0,85

Yukarıdaki çizelgedeki verilerin değişiminin daha iyi anlaşılabilmesi için aşağıdaki şekiller oluşturulmuştur;

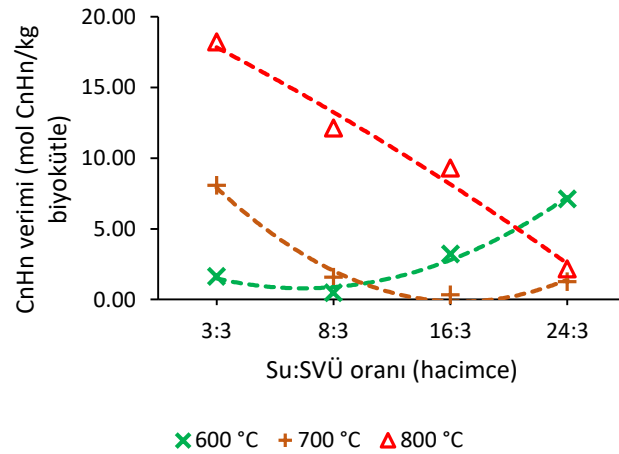
Sıcaklık ve su oranının hidrojen verimine etkisi Şekil 7.24'de verilmiştir.



Şekil 7.24 Ni/Al_2O_3 Katalizör eşliğinde yapılan buhar reformingi işleminde sıcaklık ve su oranının hidrojen verimine etkisi (0,1 L/dk hava akış hızı)

Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi, hidrojen verimi su sıvı:oranıyla birlikte artmaktadır. Bu etki özellikle yüksek sıcaklıklarda daha belirgindir. Franco vd. (2003) özellikle yüksek sıcaklıklarda, sıcaklık ve su besleme hızının arttırılmasının su-gaz yer değiştirme reaksiyonlarını desteklediğini belirtmişlerdir [51]. Şekilde görülen artış da bu sebepten dolayı olmaktadır.

Sıcaklık ve su oranının hidrokarbon (çoğunlukla metan) verimine etkisi Şekil 7.25’de verilmiştir.

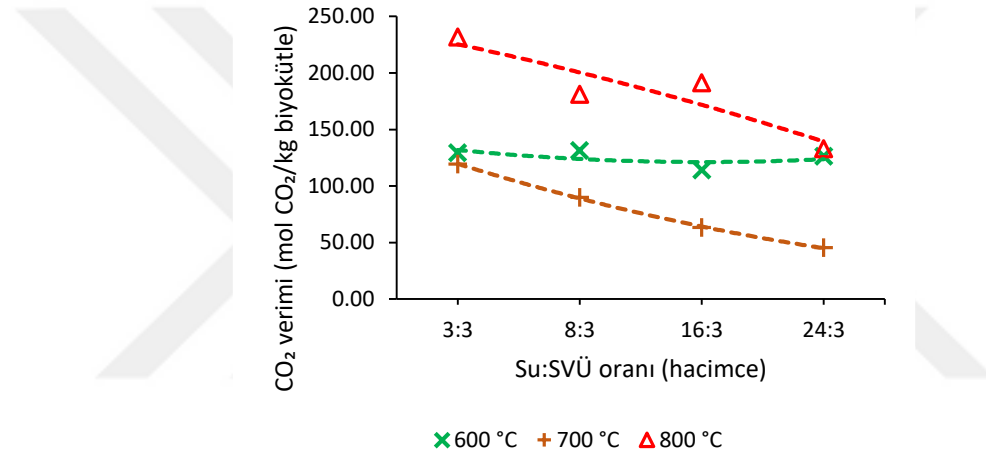


Şekil 7.25 Ni/Al_2O_3 Katalizör eşliğinde yapılan buhar reformingi işleminde sıcaklık ve su oranının hidrokarbon verimine etkisi (0,1 L/dk hava akış hızı)

Yukarıda görüldüğü gibi sıcaklığın artması hidrokarbon verimini arttırırken, su:SVÜ oranının artması verimi düşürmektedir. Bunun sebebi, metan ve benzeri hidrokarbonları hidrojen harcayarak oluşturan reaksiyonların yan ürününün su olması ve bu nedenle sisteme beslenen ek suyun bu reaksiyonların oluşmasını engellemesidir.

En yüksek hidrojen verimi (33,98 mol H₂/kg biyokütle) 800 °C’de 24:3 su:SVÜ oranında elde edilmiştir. Bu durum katalizörsüz deneylerle kıyaslandığında Ni/Al₂O₃ katalizörünün hidrojen verimini %366 ve toplam gaz çıkış hızını %96 arttırdığı görülmektedir.

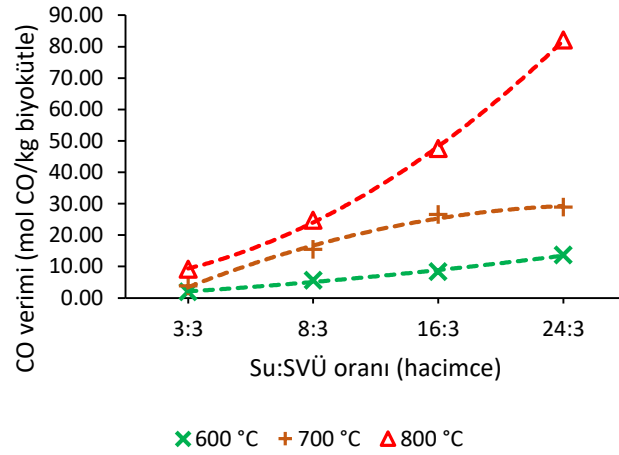
Su oranı ve sıcaklığın karbondioksit verimine etkisi Şekil 7.26’da görülmektedir.



Şekil 7.26 Ni/Al₂O₃ Katalizör eşliğinde yapılan buhar reformingi işleminde sıcaklık ve su oranının CO₂ verimine etkisi (0,1 L/dk hava akış hızı)

Yukarıda görüldüğü üzere, sıcaklığın artması yanma reaksiyonlarının hızını arttırdığı için CO₂ verimini arttırmaktadır, ancak su:SVÜ oranının arttırılması verimi düşürmektedir. Su oranının verim düşürücü etkisini, aynı katalizörü kullanmış olan Kousi vd. (2015) de gözlemlemişlerdir [52]. Bu durum katalizörsüz yapılan deneylerde tam tersi şekilde olmaktadır. Dolayısıyla Ni/Al₂O₃ katalizörünün ürünün üst ısıl değerinin arttırılmasında büyük faydası olacaktır.

Su oranı ve sıcaklığın karbonmonoksit verimine etkisi Şekil 7.27’de görülmektedir.



Şekil 7.27 Ni/Al_2O_3 Katalizör eşliğinde yapılan buhar reformingi işleminde sıcaklık ve su oranının CO verimine etkisi (0,1 L/dk hava akış hızı)

Yukarıda görüldüğü üzere, su oranı ve sıcaklığın artırılması, karbon monoksit verimini arttırmaktadır. Bu sonuç katalizörsüz yapılan deneyin sonucunun tam tersidir. Aynı katalizörü kullanmış olan Kousi vd. (2015) de aynı durumu gözlemlemişlerdir [52]. Ni/Al_2O_3 'ün karbondioksit azaltıcı etkisi ile karbonmonoksit arttırıcı etkisi birlikte, gaz ürünün üst ısıl değerinin yükseltecektir.

Gaz ürünlerin üst ısıl değeri sıcaklık ve su:SVÜ oranıyla artmış, en yüksek değere (6035 kJ/m^3) 24:3 su:SVÜ oranında, 800 °C 'de ulaşılmıştır.

Katalitik gazlaştırma deneylerinde herhangi bir katı ürün oluşumu gözlenmemiş olup, deney sonucu oluşan sıvı ürünün yoğunluğu ve berraklığı beslenen su ile aynıdır. Bu durumun gereğinden çok daha fazla su gönderilmesinden dolayı olduğu düşünülmektedir ve bu sebepten dolayı çıkan sıvının tamamının su olduğu varsayılmaktadır. Deney sonucu elde edilmiş olan bileşenlerin çıkış hızları Aspen simülasyonu ile kıyaslama işleminde gerekli olduğu için, en yüksek hidrojen veriminin elde edildiği sıcaklıktaki (800 °C) sonuçlar, Çizelge 7.19'da verilmiştir.

Çizelge 7.19 Katalitik buhar reformingi deneyinin 800 °C 'deki çıkış hızları

	Su:SVÜ (hac.)	Sıvı ürün (mol/dk)	Gaz ürün (mol/dk)	Bileşen çıkış hızları (mol/dk)			
				H_2	CO	CO_2	C_nH_n
800 °C	3:3	7,57E-04	2,91E-05	2,44E-04	4,33E-04	5,12E-05	7,57E-04
	8:3	6,72E-04	5,99E-05	1,16E-04	4,62E-04	3,40E-05	6,72E-04
	16:3	7,74E-04	9,28E-05	8,77E-05	5,65E-04	2,84E-05	7,74E-04
	24:3	7,16E-04	1,05E-04	2,43E-05	5,80E-04	6,08E-06	7,16E-04

7.3.3. Toplam verim

Katalitik buhar reformingi deneylerinde en yüksek hidrojen verimi 37,49 mol H_2/kg biyokütle olarak elde edilmiştir. Bu verime sıvılaştırma sırasında açığa çıkan hidrojen de eklendiğinde, iki aşamalı gazlaştırma işleminin toplam verimi 43,03 mol H_2/kg biyokütle olmaktadır.

Nanda vd. (2016) ile Christodolou vd. (2014) biyokütleyi sıvılaştırma uygulamadan, doğrudan gazlaştırmış olup, sırasıyla 5,80 ve yaklaşık 7,62 mol H_2/kg biyokütle'lik verimler elde etmişlerdir [28, 41]. Bu çalışmanın iki kademeli gazlaştırma kısmında elde edilen toplam verimin çok daha yüksek olmasının sebebi, sıvılaştırmanın etkisindendir. Bu nedenle, biyokütlenin doğrudan gazlaştırılması yerine önce sıvılaştırılıp, daha sonra sıvı ürünün katalitik buhar reformingi ile gazlaştırılması daha verimlidir.

8. ASPEN SİMÜLASYONU

Sıvı ürünün gazlaştırılması işleminde kullanılan sürekli akışlı reaktör için Aspen’de üç adet simülasyon modeli hazırlanarak deneysel sonuçlarla kıyaslanmıştır.

Gerçek verilerle uyumluluklarının belirlenmesi için, bütün modellerde dört farklı su sıvı ürün oranının (hacimce 3:3, 8:3, 16:3 ve 24:3) etkisi incelenmiştir. Bu etkiler deneysel verilerle kıyaslanarak en uygun model seçilmiştir.

8.1. Temel Yöntemler

Denenecek modeller için oluşturulan simülasyonlarda; öncelikle kullanılan ve oluşan kimyasallar tanımlanmış, daha sonra akım şeması çizilmiş, beslenen akımların akış hızı ve bileşenleri girilmiştir. En son olarak kullanılan reaktörlerin bilgileri girilmiştir. Her simülasyona kimyasallar ve besleme akımları aynı şekilde girilmiş olup, sadece kullanılan reaktörlerin sayısı ve tipi ile bu reaktörlerde gerçekleşen reaksiyonlar farklılık göstermektedir. Bu işlemler aşağıdaki başlıklarda detaylı olarak anlatılmıştır.

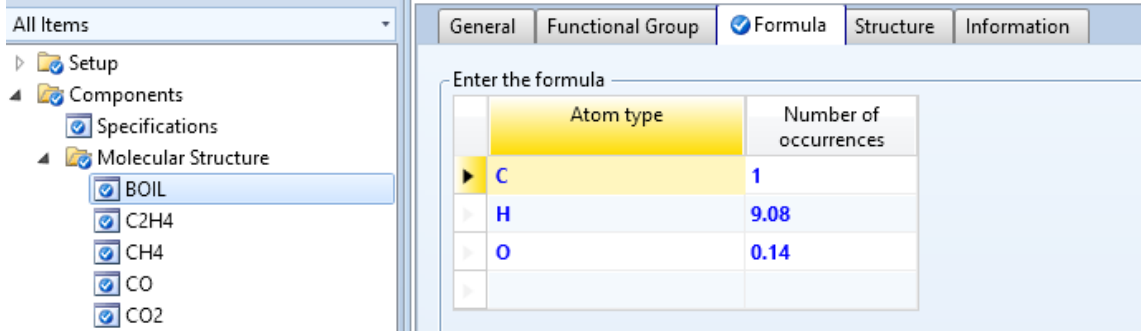
8.1.1. Aspen’e kimyasalların girilmesi

Programa reaksiyonlarda kullanılan bütün kimyasallar Şekil 8.1’de görüldüğü şekilde girilmiştir. Aspen’in bileşik kütüphanesindeki C/H ve C/O oranı biyo-yağa en yakın olan n-tetradekonik-asit; biyo-yağ olarak tanımlı, daha sonra bu bileşim elementel analiz sonucuna göre Şekil 8.2’deki gibi değiştirilmiştir. Programda hesaplama metodu olarak Peng-Robinson metodu seçilerek hesaplamalar yapılmıştır.

Select components			
Component ID	Type	Component name	Alias
▶ H2O	Conventional	WATER	H2O
▶ O2	Conventional	OXYGEN	O2
▶ H2	Conventional	HYDROGEN	H2
▶ CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
▶ CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
▶ CH4	Conventional	METHANE	CH4
▶ C2H4	Conventional	ETHYLENE	C2H4
▶ BOIL	Conventional	N-TETRADECANOIC-ACID	C14H28O2
▶			

Find Elec Wizard User Defined Reorder Review

Şekil 8.1 Aspen’e kimyasalların tanımlanması



Şekil 8.2 Aspen'de biyo-yağın moleküler formülünün tanımlanması

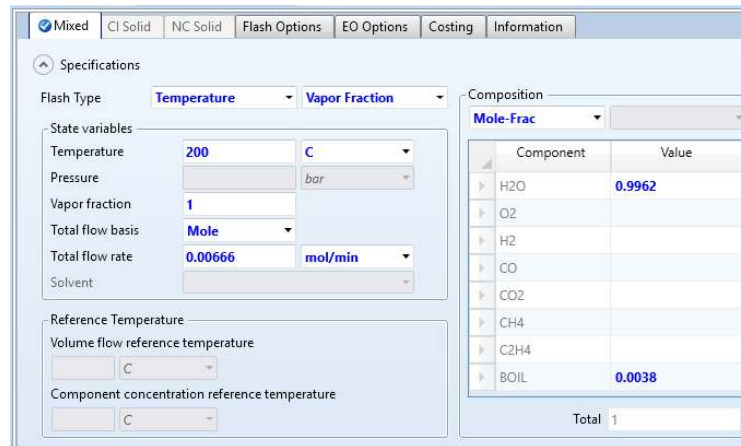
8.1.2. Akım verilerinin girilmesi

Belirlenen başlangıç koşullarındaki su, hava ve sıvılaştırma ürünü (SVU) akımlarının akış hızları mol/dk cinsinden hesaplanarak simülasyona girilmiştir. Bütün akımların tamamının buhar fazda olduğu varsayılmıştır. Bu akımlara girilen bilgiler Çizelge 8.1'de verilmiştir;

Çizelge 8.1 Sisteme giren akımların akış hızı ve içerikleri

Akım adı	Sıcaklık (°C)	Toplam akış hızı (mol/dk)	Bileşen mol kesri
OKSIJEN	20	0,000938	O ₂ : 1
SU	200	0,0532	H ₂ O: 1
SVU	200	0,00666	H ₂ O: 0,9962 BOIL: 0,0038

Yukarıda görülen SVU akımının sisteme girişi Şekil 8.3'da gösterilmiştir.

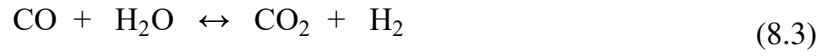
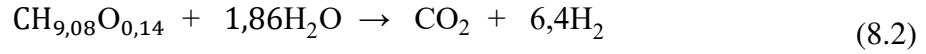
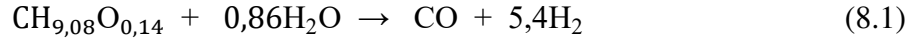


Şekil 8.3 SVU akımının değerlerinin girilmesi

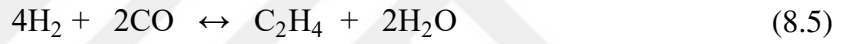
8.1.3. Oluşan reaksiyonların belirlenmesi

Buhar reformingi sırasında oluştuğu düşünülen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [53]. Deneyler sonucunda Etan, Propan ve Propilen oluşumu gözlenmemiş olduğu için bu bileşenlerin reaksiyonları Aspen'e girilmemiştir.

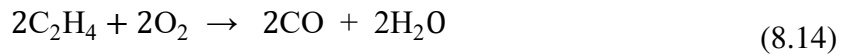
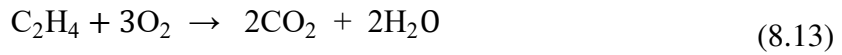
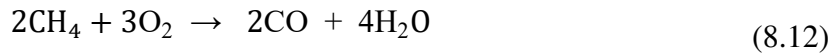
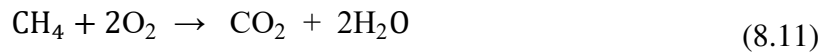
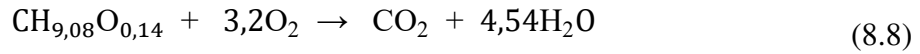
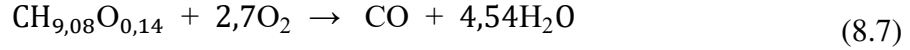
Temel Reaksiyonlar



C₂H₄ oluşum reaksiyonları



Yanma reaksiyonları



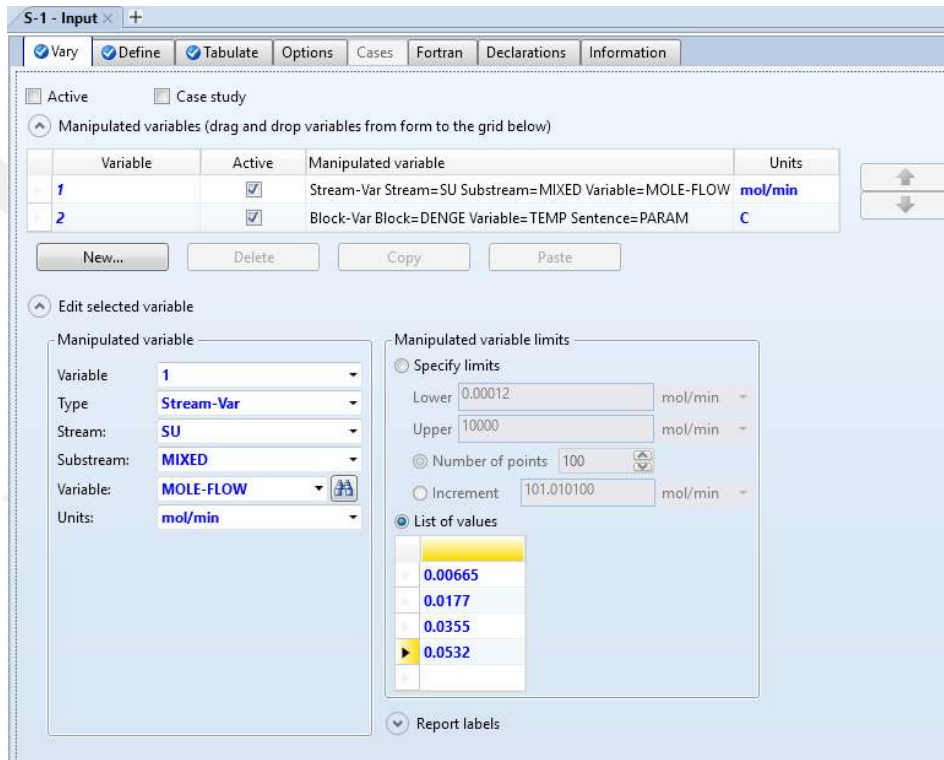
Bütün modellerde kullanılmış olan ortak varsayımlar aşağıda listelenmiştir;

- Kullanılan reaktörlerde basınç düşüşü olmadığı varsayılmıştır.
- Bütün sistemlerin izotermal ve izobarik koşullarda çalıştığı varsayılmıştır.

Denenen modele göre ek varsayımlar yapılmıştır. Bu varsayımlar ilgili modelin alt başlığında verilecektir.

8.1.4. Hassasiyet analizi

Katalitik buhar reformingi deneylerinde kullanılmış olan su:SVÜ oranlarına karşılık gelen su besleme hızları hesaplanarak Şekil 8.4’de görüldüğü gibi Aspen’e girilmiştir.



Şekil 8.4 Hassasiyet analizi verilerinin girilmesi

8.1.5. Modellerde kullanılan reaktör tipleri

Aspen’de reaksiyonların modellenmesi için kullanılan 6 adet reaktör tipi vardır. Bu reaktörler; stokiyometri (RStoic), dönüşüm oranı (RYield), denge sabiti tahmini(REquil), Gibbs serbest enerjisi minimizasyonu (RGibbs) veya kinetik eşitlikler (CSTR ve PFR) kullanarak hesap yapmaktadır. Bu çalışmada bu reaktör tiplerinden üç tanesi kullanılmış olup, bu reaktörlerin çalışma prensipleri ile avantajları Çizelge 8.2’de verilmiştir.

Çizelge 8.2 Simülasyonlarda kullanılan reaktör tipleri

Reaktör	Açıklama
RStoic	Reaksiyon stokiometrisi bilinip kinetiği bilinmediği durumda kullanılır. Reaksiyonlar girilirken seçilen bir bileşenin dönüşümü kesir olarak girilmek zorundadır (örneğin tam harcanma durumunda 1 girilir).
RGibbs	Herhangi bir reaksiyon girilmesi gerekmez. Sistemin toplam Gibbs serbest enerjisinin minimize edilmesi prensibiyle çalışır. Minimizasyon işlemi Peng-Robinson hal değişim denklemlerini kullanarak hesaplanır.
REquil	Girilen reaksiyonlardan en az birinin denge reaksiyonu olması durumunda kullanılır. Reaksiyonun tahmini denge sabitini bileşenlerin kısmi fugasite katsayıları ile hesaplar.

Yukarıda bahsedilmiş olan Peng-Robinson denklemleri ile denge sabitinin hesaplanması işlemlerinin detayları aşağıda sırasıyla verilmiştir;

Peng-Robinson denklemleri: Reaksiyonlar denge durumuna ulaştığında elde edilen ürünlerin kompozisyonlarının hesaplanması için Peng-Robinson hal değişim denklemleri kullanılabilir. Bu denklemler ile denge halinin hesaplanması işlemi, sistemin termodinamik dengeye ulaşıldığında Gibbs serbest enerjisinin minimum değere ulaşması prensibine dayanır. Bu prensip kullanarak çeşitli iterasyonlar yapılabilir ve Gibbs serbest enerjisinin minimum değeri ile bu değerdeki ürün ve girenlerin kompozisyonları hesaplanabilir [47].

$$\Delta G^\circ(T) + R \times \ln(K) = 0 \quad (8.1)$$

ΔG° Değeri reaksiyon sıcaklığı ve atmosferik sıcaklıktaki değerdir ve reaksiyon sıcaklığındaki entalpi ve entropiye bağlı olarak aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (8.2)$$

Reaksiyonun T sıcaklığındaki molar entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) değişimleri sırasıyla referans sıcaklıktaki standart molar entalpi(ΔH_0°) ve molar entropi(ΔS_0°) ve sıcaklığa bağlı özgül ısı kapasiteleri($\frac{\Delta C_P^\circ}{R}$) kullanılarak aşağıdaki eşitlikler ile hesaplanabilir.

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT \quad (8.3)$$

$$\Delta S^\circ = \Delta S_0^\circ + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^0}{R} \frac{dT}{T} \quad (8.4)$$

Reaksiyon denge sabitinin hesaplanması: Reaksiyonun denge sabitini (K_D) tespit eden eşitlik aşağıdaki gibidir [47]:

$$K_D \left[\frac{P}{P^\circ} \right]^{-v} = \prod_{i=1}^n (y_i \phi_i)^{v_i} \quad (8.5)$$

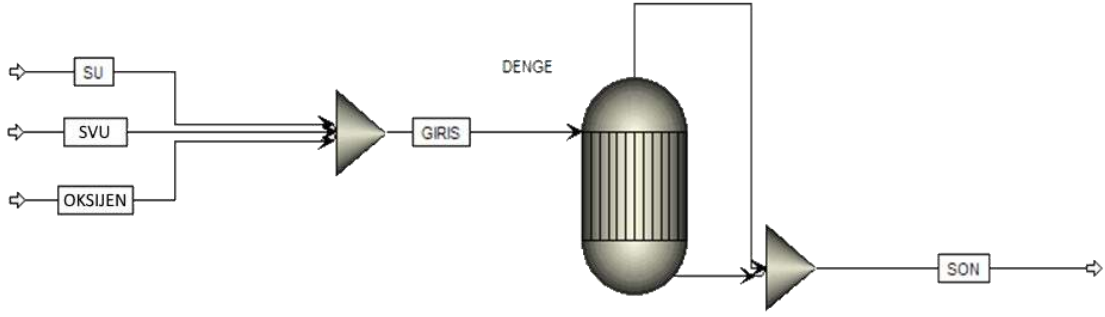
Bu eşitlikteki ϕ_i ve v_i değerleri sırasıyla i bileşenin reaksiyon karışımındaki kısmi fugasite katsayısı ve stokiyometrik katsayısı, v ve P° ise sırasıyla reaksiyonun toplam stokiyometrik katsayısı ve atmosferik basınçtır. Kısmi fugasite katsayıları da teorik olarak, sıkıştırılabilirlik faktörü de belirlenmek şartıyla hesaplanabilir. Bu işlem için her bir maddenin kritik değerleri (Kritik sıcaklık, basınç, hacim ve asentrik faktörleri) hesaplanır.

8.2. Denenen modeller

Bu bölümde oluşturulmuş olan üç farklı model tanımlanmış ve uyumluluk oranları verilmiştir.

8.2.1. Model 1

Bu modelde hiçbir ek varsayım yapılmamış olup, gazlaştırma sırasında gerçekleştiği düşünülen bütün reaksiyonlar tek bir reaktöre girilmiştir. Reaksiyonların bir kısmı denge reaksiyonu oluşu için, reaktör tipi olarak “REquil” tipi denge reaktörü seçilmiştir. Söz konusu reaktör kullanılarak oluşturulmuş olan akış şeması Şekil 8.5’de verilmiştir.



Şekil 8.5 Birinci simülasyonun akış şeması

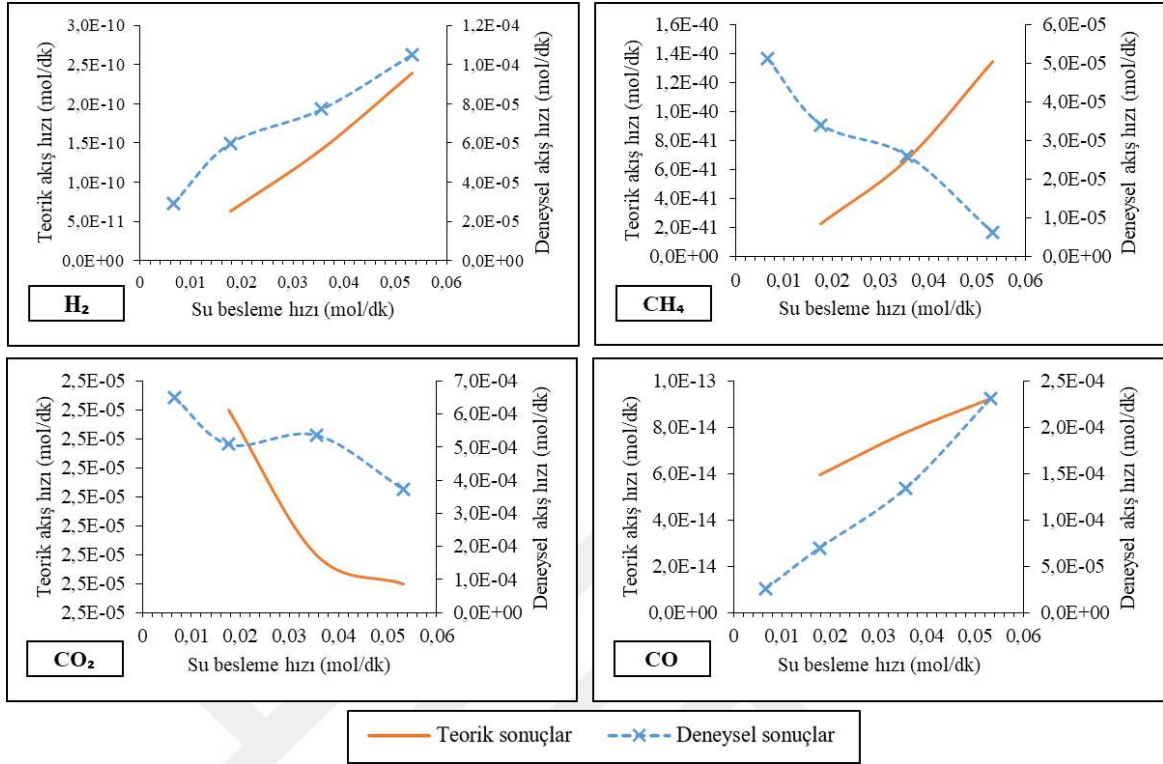
Reaktörün çalışma koşulları (800 °C, 2 bar) tanımlandıktan sonra oluşan reaksiyonlar girilmiştir. Şekil 8.6’da bütün reaksiyonların tanımlandıktan sonraki hal verilmiştir.

Reactions			
	Rxn No.	Specification type	Stoichiometry
▶	1	Temp. approach	BOIL + 0.86 H ₂ O --> CO + 1.845 H ₂
▶	11	Temp. approach	BOIL + 1.86 H ₂ O --> CO ₂ + 2.845 H ₂
▶	12	Temp. approach	BOIL + 0.9225 O ₂ --> CO + 0.985 H ₂ O
▶	2	Temp. approach	BOIL + 1.4225 O ₂ --> CO ₂ + 0.985 H ₂ O
▶	4	Temp. approach	4 CO + 2 O ₂ --> 4 CO ₂
▶	5	Temp. approach	CO + H ₂ O --> CO ₂ + H ₂
▶	6	Temp. approach	CO + 3 H ₂ --> CH ₄ + H ₂ O
▶	7	Temp. approach	4 H ₂ + 2 CO --> C ₂ H ₄ + 2 H ₂ O
▶	8	Temp. approach	2 H ₂ + 4 CO --> C ₂ H ₄ + 2 CO ₂
▶	3	Temp. approach	2 H ₂ + O ₂ --> 2 H ₂ O
▶	9	Temp. approach	CH ₄ + 2 O ₂ --> CO ₂ + 2 H ₂ O
▶	10	Temp. approach	C ₂ H ₄ + 3 O ₂ --> 2 CO ₂ + 2 H ₂ O

Şekil 8.6 Birinci modelde reaktöre girilmiş olan reaksiyonlar

8.2.1.1. Sonuçlar

Bu modelde 3:3 su:SVÜ oranında veri alınamamıştır bunun sebebi, kullanılan modelin düşük akış hızlarına uyumlu olmaması olabilir. Modelin su besleme hızının (su:hammadde oranının) artışına gösterdiği davranış ile deneysel verilerin davranışı arasındaki benzerlik Şekil 8.7 gösterilmiştir.



Şekil 8.7 Model 1'in davranışsal analizinin deneysel sonuçlarla karşılaştırılması

Yukarıda görüldüğü üzere hidrojen, karbondioksit ve metanın teorik davranışları ile deneysel davranışları benzerlik göstermekte olup, metanın davranışı birbirinin zıttıdır. Hidrojen ve metanın davranışı, katalizörsüz deneylerde elde edilmiş olan davranışa benzemektedir. Çizelge 8.3'de teorik verimlerin deneysel verimlere oranı incelenerek modelin sayısal uyumluluğu anlaşılmak istenmiştir.

Çizelge 8.3 Model 1'de elde edilmiş olan teorik verimlerin deneysel verimlere oranı

Su:SVÜ oranı (hac.)	Teorik verilerin deneysel verilere oranı (mol/mol)			
	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
3:3	-	-	-	-
8:3	1,1E-06	6,6E-37	0,05	8,6E-10
16:3	1,8E-06	2,6E-36	0,05	5,8E-10
24:3	2,3E-06	2,2E-35	0,07	4,0E-10

Yukarıdaki verilere göre, model sonucu elde edilen verilerin ortalama uyumluluğu %1'dir. Bu değer çok düşüktür, bu nedenle bu modelin sonuçlarının herhangi bir düzeltme yapılmadan kullanılması doğru olmaz. Bileşen verimlerinin gerçek verimlerden

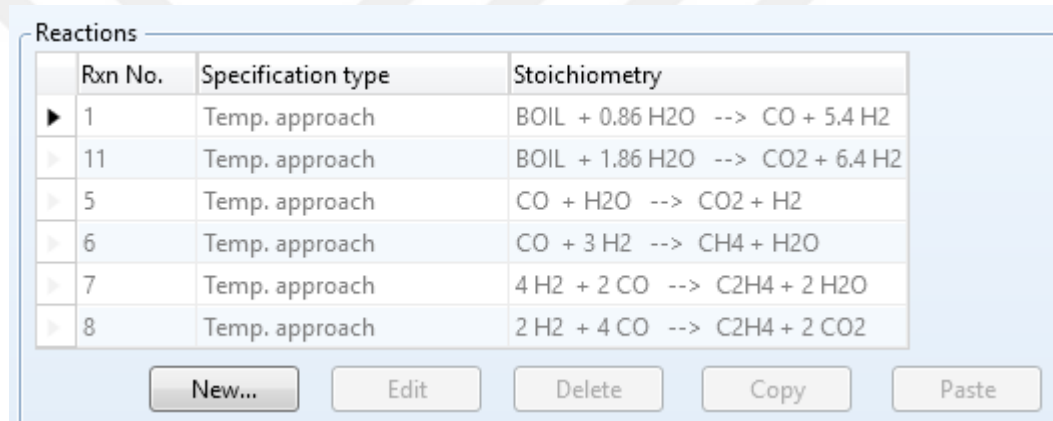
çok düşük olmasının nedeni, kullanılan modelde biyo-yagın dönüşüm oranının çok düşük olmasıdır. Bunun sebebi modelin katalizör etkisini yeterince iyi taklit edememesi olabilir. Literatürde de tek bir REquil reaktörü kullanıldığında benzer şekilde düşük sonuçlar elde edilmiştir [43].

8.2.2. Model 2

Bu modelin akım şeması ilk modelinkiyle aynı olup, reaksiyonların girilmesi sırasında aşağıdaki ek varsayımlar yapılmıştır;

- Hiçbir yanma reaksiyonunun gerçekleşmediği varsayılmıştır.

“REquil” tipi denge reaktörüne girilmiş olan reaksiyonlar Şekil 8.8’de verilmiştir;

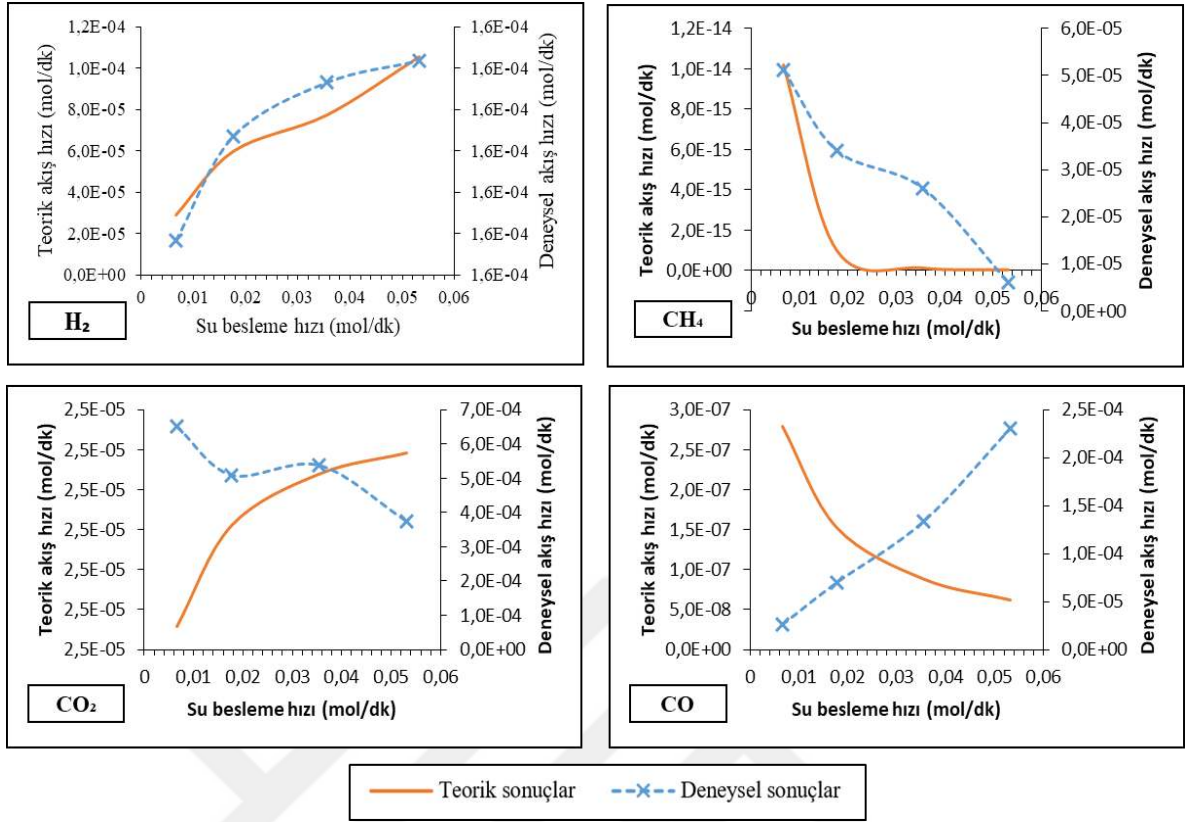


Rxn No.	Specification type	Stoichiometry
1	Temp. approach	BOIL + 0.86 H2O --> CO + 5.4 H2
11	Temp. approach	BOIL + 1.86 H2O --> CO2 + 6.4 H2
5	Temp. approach	CO + H2O --> CO2 + H2
6	Temp. approach	CO + 3 H2 --> CH4 + H2O
7	Temp. approach	4 H2 + 2 CO --> C2H4 + 2 H2O
8	Temp. approach	2 H2 + 4 CO --> C2H4 + 2 CO2

Şekil 8.8 İkinci simülasyonda reaktöre girilmiş olan reaksiyonlar

8.2.2.1. Sonuçlar

Modelin su besleme hızının artışına gösterdiği davranış ile deneysel verilerin davranışı arasındaki benzerlik Şekil 8.9’da gösterilmiştir.



Şekil 8.9 Model 2'nin davranışsal analizinin deneysel sonuçlarla karşılaştırılması

Yukarıda görüldüğü gibi, bu modelde hidrojen ve metanın davranışı deneysel verilerle benzerlik göstermekte olup, karbondioksit ve karbonmonoksitin davranışı deneysel verilerin zıttıdır. Bu durumun sebebi bu modelde yanma reaksiyonlarının ihmal edilmiş olması olabilir. Hidrojen, karbonmonoksit ve karbondioksitin davranışı katalizörsüz deneylerle benzerlik göstermektedir. Çizelge 8.4'de teorik verilerin deneysel verilere oranı verilmiştir.

Çizelge 8.4 Model 2'de elde edilmiş olan teorik verilerin deneysel verilere oranı

Su:SVÜ oranı (hac.)	Teorik verilerin deneysel verilere oranı (mol/mol)			
	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
3:3	5,56	2,0E-10	0,04	1,1E-02
8:3	2,70	2,9E-11	0,05	2,2E-03
16:3	2,10	4,3E-12	0,05	6,6E-04
24:3	1,54	4,6E-12	0,07	2,7E-04

Yukarıda görüldüğü gibi; 24:3 su:SVÜ oranındaki hidrojen verimi ile deneysel verim oldukça yakındır. Karbondioksitin verimi de su oranı arttıkça gerçeğe yaklaşmış

olup, metan ve karbonmonoksit verimleri deneysel verimlerden çok uzaktır. Teorik hidrojen veriminin deneysel verimden yüksek olması beklenen bir durumdur. Bütün veriler ışığında, bu modelin verilerinin ortalama uyumluluğu %76'dır.

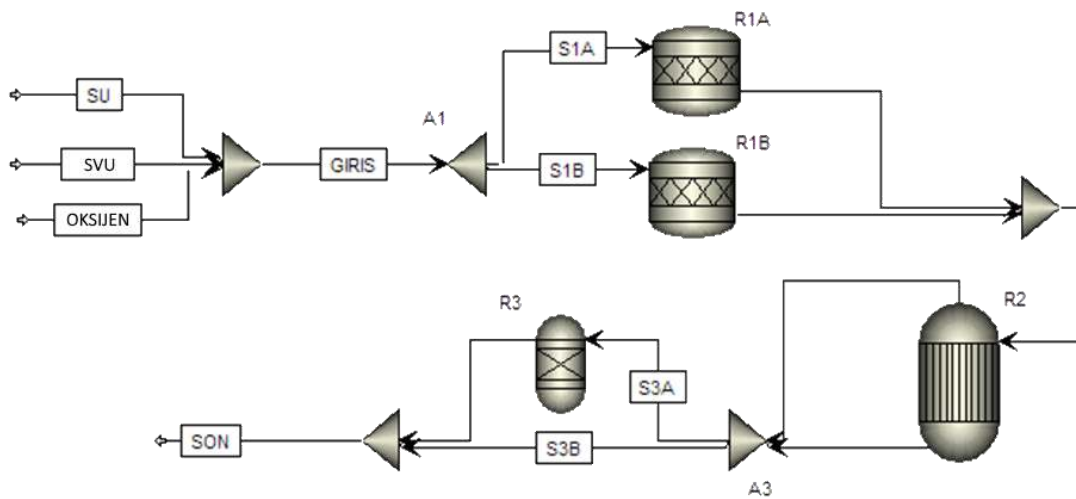
8.2.3. Model 3

Bu modelde aşağıdaki ek varsayımlar yapılmıştır;

- Eşitlik 8.7 ve 8.8'deki biyo-yagın yanma reaksiyonları gerçekleşmemektedir.
- En başta eşitlik 8.1 ve 8.2'deki biyo-yagın hidrojen, karbondioksit ve karbonmonoksit dönüşümü reaksiyonları toplam %100 dönüşümle gerçekleşmektedir.
- İkinci aşamada eşitlik 8.3-8.6'daki denge reaksiyonları gerçekleşmektedir.
- En son aşamada ürünlerin bir kısmı yanmaktadır. Yanma reaksiyonları Gibbs serbest enerjisi minimizasyonu prensibiyle, %100 dönüşümle gerçekleşmektedir.

Literatürdeki çoğu aspen çalışmasında tek bir reaktör yerine, reaksiyonların parçalara bölünerek birkaç farklı aşamada gerçekleştiği varsayımı yapılmıştır [25, 43, 44].

Yukarıdaki varsayımlara göre aşağıdaki akım şeması oluşturulmuştur;



Şekil 8.10 Üçüncü simülasyonun akım şeması

Yukarıdaki akım şemasında, öncelikle giriş akımı belli bir oranda A1 adlı ayırıcı kullanılarak ikiye ayrılır. Bu oranın değeri hassasiyet analizi ile belirlenecektir. Ayrılan akımlar R1A ve R1B adlı “RStoic” tipi reaktörlere girmekte olup, bu reaktörlerde sırasıyla Eşitlik 8.7 ve 8.8’deki reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Daha sonra R2 adlı “REquil” tipi reaktörde Eşitlik 9.3-9.6’deki denge reaksiyonları gerçeklemektedir. En son olarak, ürünler belli bir oranda A3 adlı ayırıcı kullanılarak ikiye ayrılır. Bu oranın değeri hassasiyet analizi ile belirlenecektir. Ayrılan ürünlerin bir kısmı R3 adlı “RGibbs” tipi reaktörde %100 dönüşümle yanmaktadır. Yanma ürünleri ile yanma işlemine girmemiş ürünler birleşerek SON adlı akım olarak alınmaktadır.

Bu simülasyonun amacı, 8.1 ve 8.2 reaksiyonlarının ürünlerin verimine etkisinin belirlenmesi ve reaksiyon sırasında ne kadar yanma gerçekleştiğinin belirlenmesidir. Bu işlem için Aspen’in hassasiyet analizi (sensitivity analysis) özelliği kullanılarak, ayırıcılara giren akımların molce %10, 30, 50, 70 ve 90’ının ayırıcıdan çıkan üst akımlara gitmesi, geri kalanının ise alt akımlara gitmesi halinde ürün verimleri incelenmiştir. Analiz sonucunda elde dılecek veriler ($5 \times 5 = 25$ veri) deneysel bulgular ile kıyaslanarak, iki ayırıcı için de en uygun oran tespit edilecektir. Ayırıcılara uygulanan hassasiyet analizinin Aspen’e girişi Şekil 8.11’da verilmiştir.

Variable	Active	Manipulated variable
1	☒	Block-Var Block=A1 Variable=FLOW/FRAC Sentence=FLOW/FRAC ID1=S1A
2	☒	Block-Var Block=A3 Variable=FLOW/FRAC Sentence=FLOW/FRAC ID1=S3A

Buttons: New..., Delete, Copy, Paste

Section: Edit selected variable

Manipulated variable:

- Variable: 2
- Type: Block-Var
- Block: A3
- Variable: FLOW/FRAC
- Sentence: FLOW/FRAC
- ID1: S3A

Manipulated variable limits:

- ☒ Specify limits
 - Lower: 0.1
 - Upper: 0.9
 - ☒ Number of points: 5
 - ☐ Increment: 0.200000
 - ☐ List of values
- ☒ Report labels

Şekil 8.11 Ayırıcılara uygulanan hassasiyet analizi

Bu simülasyonda yapılmış olan hassasiyet analizi sonuçları incelenerek, ayırıcılar için en uygun değerler bulunmuştur. Ayırıcıların farklı konfigürasyonlarında elde edilmiş gaz bileşen akış hızları Çizelge 8.5’da verilmiştir. Metanın akış hızı, simülasyonda çok düşük olduğundan dolayı verilmemiştir, ama sonraki aşamada verilecektir.

Çizelge 8.5 Ayırıcıların konfigürasyonunun gaz bileşen akış hızlarına etkisi

Giren akımın R1A’ya gitme oranı	R2 çıkışının R3’e gitme oranı	Üründeki bileşenlerin akış hızı (mol/dk)		
		CO	H ₂	CO ₂
0,1	0,1	2,53E-05	1,46E-04	5,62E-08
0,1	0,3	2,53E-05	1,46E-04	5,62E-08
0,1	0,5	2,53E-05	1,46E-04	5,62E-08
0,1	0,7	2,53E-05	1,46E-04	5,62E-08
0,1	0,9	2,53E-05	1,46E-04	5,62E-08
0,3	0,1	2,53E-05	1,13E-04	4,37E-08
0,3	0,3	2,53E-05	1,13E-04	4,37E-08
0,3	0,5	2,53E-05	1,13E-04	4,37E-08
0,3	0,7	2,53E-05	1,13E-04	4,37E-08
0,3	0,9	2,53E-05	1,13E-04	4,37E-08
0,5	0,1	2,53E-05	8,10E-05	3,12E-08
0,5	0,3	2,53E-05	8,10E-05	3,12E-08
0,5	0,5	2,53E-05	8,10E-05	3,12E-08
0,5	0,7	2,53E-05	8,10E-05	3,12E-08
0,5	0,9	2,53E-05	8,10E-05	3,12E-08
0,7	0,1	2,53E-05	4,86E-05	1,87E-08
0,7	0,3	2,53E-05	4,86E-05	1,87E-08
0,7	0,5	2,53E-05	4,86E-05	1,87E-08
0,7	0,7	2,53E-05	4,86E-05	1,87E-08
0,7	0,9	2,53E-05	4,86E-05	1,87E-08
0,9	0,1	2,53E-05	1,62E-05	6,25E-09
0,9	0,3	2,53E-05	1,62E-05	6,25E-09
0,9	0,5	2,53E-05	1,62E-05	6,25E-09
0,9	0,7	2,53E-05	1,62E-05	6,25E-09
0,9	0,9	2,53E-05	1,62E-05	6,25E-09

Yukarıda görüldüğü gibi, yanma oranının oluşun hidrojen ve karbondioksit miktarına büyük etkisi olduğu, ancak beslenen biyokütleden ne kadarının CO üreten reaksiyonda (eşitlik 8.1) harcanıp ne kadarının CO₂ üreten reaksiyonda (eşitlik 8.2) harcandığının, ürünlerdeki bileşenlerin miktarına hiçbir etkisi olmamıştır. Bu nedenle A1 ayırıcısının ayırma oranlarından herhangi birisinin sabit olarak seçilerek, ürünlerin yanma

miktarının etkisi incelenmelidir. Bu işlem için A1'in ayırma oranı 0,5'e ayarlanmış olup A3'ün ayırma oranının ürün bileşen verimlerine etkisi incelenmiştir. Bulunan sonuçların deneysel verilere oranı Çizelge 8.6'da verilmiştir.

Çizelge 8.6 A3'ün ayırma oranının, deneysel verilerle olan farka etkisi

R2 çıkışının R3'e gitme oranı	Teorik sonuçların deneysel verilere oranı			Oranların ağırlıklı ortalaması
	CO	H ₂	CO ₂	
0,1	0,2644	0,6972	0,0002	0,266
0,3	0,2645	0,5423	0,0001	0,216
0,5	0,2647	0,3873	0,0001	0,165
0,7	0,2648	0,2324	0,0001	0,115
0,9	0,2649	0,0775	0,0000	0,065

Yukarıda görüldüğü gibi, bütün bileşenler için, deneysel verilerden en az sapma %10 yanma oranında gerçekleşmiştir ve uyumluluk ile yanma oranı zıt orantılıdır. Bu nedenle bundan sonraki işlemler yanma gerçekleşmediği varsayılarak yapılmıştır.

8.2.4. Sonuçlar

Bu modelin uyumluluk sonuçları 2. modelinki ile tamamen aynıdır. Model sonucu elde edilen verimlerin gerçek verimlere oranı Çizelge 8.7'de verilmiştir.

Çizelge 8.7 Model 3'de elde edilmiş olan teorik verilerin deneysel verilere oranı

Su:SVÜ oranı (hac.)	Teorik verilerin deneysel verilere oranı (mol/mol)			
	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
3:3	5,56	2,0E-10	0,04	1,1E-02
8:3	2,70	2,9E-11	0,05	2,2E-03
16:3	2,10	4,3E-12	0,05	6,6E-04
24:3	1,54	4,6E-12	0,07	2,7E-04

Yukarıda görüldüğü gibi, bu modelin hidrojen verimi oranları bir önceki modelinkinden daha iyi olup, diğer oranlar neredeyse tamamen aynıdır. Bu modelin verimlerinin ortalama uyumluluğu %75'dir.

8.3. Modellerin karşılaştırılması

Bütün modellerden elde edilen verilerin deneysel verilere oranı Çizelge 8.8’de verilmiştir.

Çizelge 8.8 Simülasyon sonuçlarının deneysel verilere oranlarının kıyaslanması

Model no.	Teorik verilerin deneysel verilere oranı (mol/mol)				Ortalama
	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	
1	1,7E-06	8,4E-36	0,05	6,1E-10	0,02
2	2,97	5,9E-11	0,05	3,5E-03	0,76
3	2,94	5,9E-11	0,05	3,5E-03	0,75

Yukarıda görüldüğü gibi, en uygun model ikinci modeldir, ancak davranış olarak en uygun model ilk modeldir. İlk modelin tek sorunu bileşen verimlerinin gerçekte olduğundan çok düşük olması olup, Çizelge 8.3’deki oranlar yardımı ile düzeltme katsayıları belirlenebilir. Belirlenmiş olan düzeltme katsayıları Çizelge 8.9’da verilmiştir. Literatürde bu işlem Aspen’e Fortran kodu yazılarak veya Aspen’e yardımcı Matlab benzeri programlar ile yapılmaktadır [25, 43, 44].

Çizelge 8.9 Model 1 için kullanılabilecek olan düzeltme katsayıları

Katsayı	Düzeltilme katsayıları			
	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
a	5,00E+08	4,00E+11	-12066	1,00E+39
b	-5,0E+07	1,0E+10	7,0E+02	1,0E+38
c	2,0E+06	8,0E+08	1,1E+01	3,0E+36

Bu katsayılar aşağıdaki eşitlikte (8.6) kullanılarak, teorik molar akış hızlarından gerçek hızlara geçilebilir;

$$\dot{n}_{i_{gerçek}} = \dot{n}_{i_{teorik}} \cdot (a \cdot \dot{n}_{su}^2 + b \cdot \dot{n}_{su} + c) \quad (8.6)$$

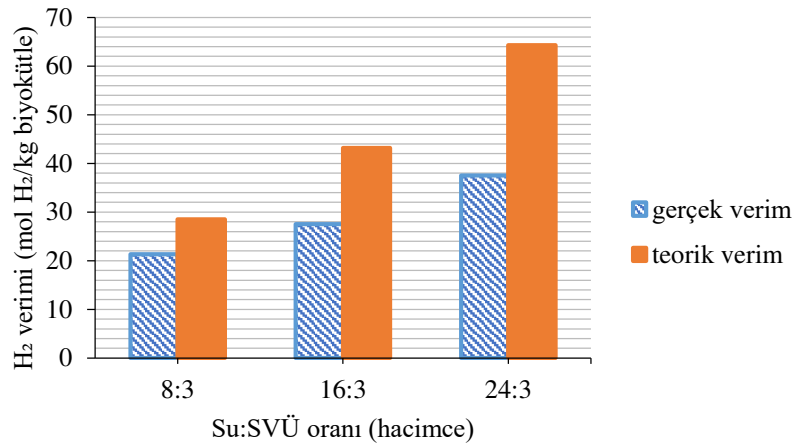
Yukarıdaki eşitlik ve düzeltme katsayıları kullanılarak, Model 1 için teorik veriler düzeltilmiş ve gerçek verilere oranı Çizelge 8.10’da verilmiştir.

Çizelge 8.10 Düzeltilmiş teorik verimlerin deneysel verimlere oranı

Su:SVÜ oranı (hac.)	Düzeltilmiş teorik verilerin deneysel verimlere oranı (mol/mol)			
	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
3:3	-	-	-	-
8:3	1,3	3,3	0,9	1,0
16:3	1,6	20,0	1,0	1,0
24:3	1,7	246,4	1,0	1,0

Yukarıda görüldüğü gibi, düzeltme katsayıları metan dışındaki bütün bileşenleri etkili bir şekilde gerçek verimlere yaklaştırmaktadır. Bu işlemin metan'da işe yaramamasının sebebi, seçilen modelde metanın davranışının gerçekteki davranışın zıttı olmasıdır. Mevcut düzeltme katsayıları kullanılarak elde edilen verimler, aşağıdaki şekillerde kıyaslanmıştır;

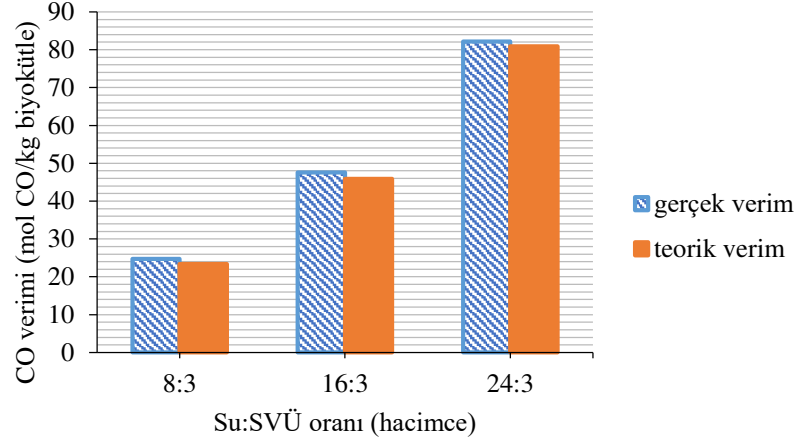
Şekil 8.12'da teorik ve deneysel hidrojen verimleri karşılaştırılmıştır.



Şekil 8.12 Teorik ve gerçek hidrojen verimlerinin kıyaslanması

Yukarıda görüldüğü gibi, teorik hidrojen verimi ile gerçek hidrojen verimi su oranının artması ile birlikte benzer miktarda artmışlardır ve en yüksek verim teorik ve deneysel sonuçların ikisinde de aynı koşulda elde edilmiştir. Modeldeki hidrojen verimi deneysel verimden daha yüksektir. Bu durum modelin gerçeğe kıyasla daha ideal şartlarda sınanmış olmasındandır. Görüldüğü gibi, su oranı arttıkça gerçek verim ile teorik verimin arası açılmaktadır. Ancak, Aspen simülasyonu ve literatürde, su oranının belli bir miktardan fazla arttırılmasının verime etkisi olmadığı gözlemlenmiş olduğundan, bu farkın bir yerden sonra kapanmaya başlaması beklenmektedir.

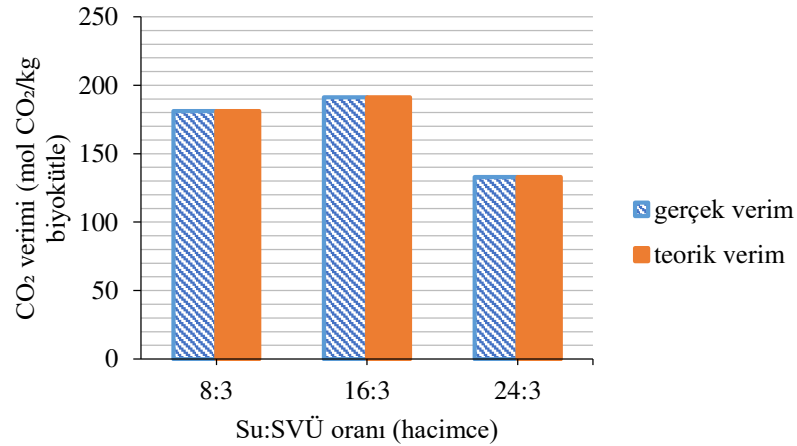
Aşağıda verilmiş olan Şekil 8.13’de teorik ve gerçek karbon monoksit verimleri kıyaslanmıştır.



Şekil 8.13 Teorik ve deneysel CO verimlerinin kıyaslanması

Yukarıda görüldüğü üzere teorik ve deneysel karbonmonoksit verimleri neredeyse birbiriyle aynıdır. Bu durum, kullanılan modelin karbonmonoksit veriminin modellenmesi için çok uygun olduğunu göstermektedir.

Şekil 8.14’de teorik ve gerçek karbon dioksit verimleri karşılaştırılmıştır.

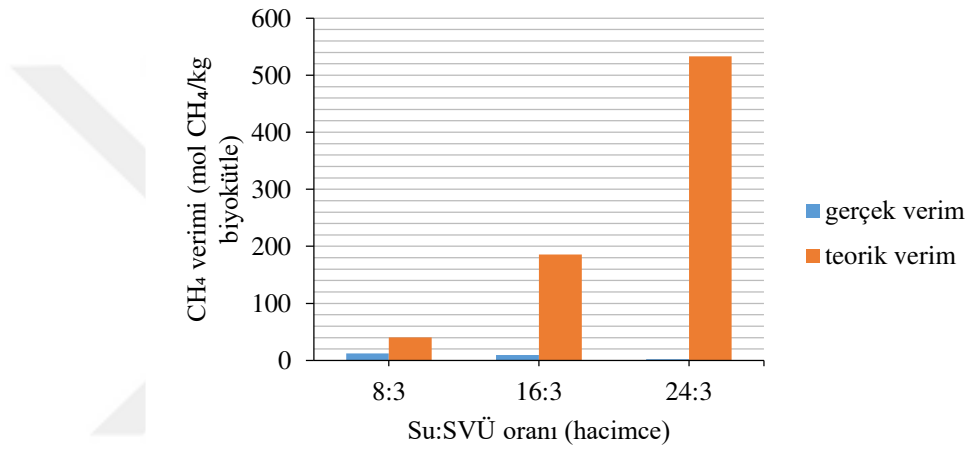


Şekil 8.14 Teorik ve gerçek karbon dioksit verimlerinin kıyaslanması

Yukarıda görüldüğü gibi, teorik ve gerçek karbondioksit verimleri birbiriyle neredeyse tamamen aynıdır. Bu nedenle kullanılan modelin karbonmonoksit veriminin modellenmesi için çok uygun olduğu söylenebilir.

Yanma reaksiyonlarının ihmal edilmiş olduğu 2 numaralı modelin aksine, bu modelde yanma ürünü olan karbondioksit ve karbonmonoksidin ikisinin de verimleri gerçek verimlere uygun olmaktadır. Bu nedenle yanma reaksiyonlarının ihmal edilmesinin bir hata olduğu sonucuna varılabilir. Ancak, yanma reaksiyonlarının ihmal edildiği modelde elde edilen hidrojen verimi, herhangi bir düzeltme faktörü kullanılmadan da gerçeğe yakın sonuç vermektedir. Bu nedenle, ilgilenilen tek bileşen hidrojen ise, 2. Modelin kullanılması daha doğru olacaktır.

Şekil 8.15’da deneysel ve teorik metan verimleri kıyaslanmıştır.



Şekil 8.15 Teorik ve gerçek hidrokarbon verimlerinin kıyaslanması

Yukarıda görüldüğü gibi, teorik ve deneysel verimler birbirlerinden çok uzak olup, zıt davranış sergilemektedir. Bunun sebebi seçilen modelin hidrokarbon oluşturan reaksiyonların denge sabitlerini olduğundan daha düşük hesaplaması olabilir. Metan verimleri hiçbir modelde gerçeğe yakın bulunmamıştır. Deneyler sırasında elde edilmiş metan verimleri de çok düşük olduğundan dolayı, simülasyonun bu kısmı yok sayılabilir.

9. SONUÇ VE TARTIŞMA

Doğrudan gazlaştırma deneylerinde teorik olarak en yüksek hidrojen verimi %40 K_2CO_3 oranında elde edilmiştir. Ancak, %20 ve %40 katalizör oranları arasındaki hidrojen verimi farkı sadece %6'dır. Bu nedenle katalizör oranı olarak %20'nin tercih edilmesi daha ekonomik bir çözümdür. Elde edilen hidrojenin konsantrasyonu; hava akış hızı 4 L/sa iken %20 azalmaktadır, ancak 3 L/sa iken sadece %3 azalmaktadır. Hidrojenin saflaştırılma masraflarının düşürülmesi için 3 L/sa'lık hava akış hızı daha doğru bir tercihtir. Aynı şekilde, 850 °C sıcaklıkta katalizörsüz gazlaştırma ile 750 °C sıcaklıkta %20 K_2CO_3 kullanarak gazlaştırma neredeyse aynı hidrojen verimini (sırasıyla 5,49 ve 5,45 mol H_2 /kg biyokütle) verdiği için, ısıtma giderlerinin düşük tutulması için ilk seçeneğin tercih edilmesi daha uygun olacaktır. Bütün bu sebeplerden dolayı, ayçekirdeği küspesinin doğrudan gazlaştırılması için en uygun parametrelerin 750 °C sıcaklık, 3 L/sa hava besleme hızı ve %20 K_2CO_3 kullanılması olduğuna karar verilmiştir. Bu koşullardaki hidrojen verimi 5,45 mol H_2 /kg biyokütle'dir.

Çift kademeli gazlaştırma deneyi kapsamında öncelikle ayçekirdeği küspesi sıvılaştırılmış, daha sonra elde edilen sıvı ürün gazlaştırılmıştır. Sıvılaştırma deneyleri sonucunda da kayda değer hidrojen elde edilmiş olup, en yüksek hidrojen verimi (5,55 mol H_2 /kg biyokütle) 60 dk deney süresinde, kütlece %10 NaOH ve 50:1 Su:biyokütle oranı kullanılarak, 350 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Bu verim, doğrudan gazlaştırma işleminde elde edilmiş verime yakındır.

Sıvılaştırmayı takiben yapılmış olan katalitik buhar reforminginde, en yüksek hidrojen verimi (37,49 mol H_2 /kg biyokütle) 800 °C'de 24:3 su:SVÜ oranında elde edilmiştir. Bu verim, kullanılan sıvı ürünün üretilmesi sırasında elde edilen hidrojenin verimi ile birlikte değerlendirildiğinde, toplam 43,03 mol H_2 /kg biyokütle'lik bir verim elde edilmekte olup, bu değer doğrudan gazlaştırma işleminin en uygun koşulunda elde edilmiş olan verimin yaklaşık 7 katıdır.

Bu çalışma kapsamında yapılan katalitik buhar reformingi deneyi için 3 farklı simülasyon modeli denenmiş olup, gaz bileşen verimlerinin su:SVÜ oranına bağlı olarak gösterdiği davranış, deneylerde gözlemlenmiş olan davranışa en yakın olan model, gerekli düzeltmeler yapılarak bu çalışmaya uygun hale getirilmiştir. Seçilen model hidrojen, karbonmonoksit ve karbondioksit verimlerini yüksek doğrulukla tahmin edebilmekte olup, denenmiş olan hiçbir model metan verimini doğru tahmin edememektedir. Katalitik gazlaştırma reaksiyonu sonucunda çok az miktarda C_nH_n elde

edilmiş olduğu için, bu durum göz ardı edilebilir. Denenmiş diğeri iki model, hidrojen verimini doğru tahmin etmekle beraber, diğeri bileşenlerin verimlerinin tahmini için uygun değildir. Ancak, iki numaralı model katalizörsüz buhar reforming deneyi için uygun davranış sergilemekte olup, doğru düzeltme katsayılarının belirlenmesi halinde faydalı olmaları mümkündür.

İki kademeli gazlaştırma işleminin yüksek hidrojen verimi ve oluşturulan simülasyon modelinin bu verimi tahmin etmekteki başarısı göz önünde bulundurulduğunda, ayçekirdeği küspesi ve benzeri biyokütlelerin iki kademeli gazlaştırılması işleminin özellikle enerji ve hidrojen üretimi alanında gelecek vadettiği görülmüştür.



KAYNAKÇA

- [1] BP Statistical Review of World Energy. (2018). 67 th edition Contents is one of the most widely respected, (67th edition), 56.
- [2] US Department of Energy. (y.y.). Hydrogen Production Pathways. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-pathways>. (Erişim: 12.03.2018)
- [3] Cortright, R. D., Davda, R. R., ve Dumesic, J. A. (2002). Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, 418(6901), 964–967.
- [4] Türkiye İstatistik Kurumu. (2017). <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=104&locale=tr>. (Erişim: 03.07.2019)
- [5] Renewable, I., ve Agency, E. (2016). *Renewable Energy Statistics 2016 Statistiques D ' Énergie Renouvelable 2016 Estadísticas De Energía*.
- [6] Hodge, B. K. (2017). *Alternative Energy Systems and Applications*. Wiley.
- [7] Basu, P. (2010). *Biomass Gasification and Pyrolysis - A practical guide. Biomass Gasification and Pyrolysis* (1. baskı). Elsevier, Newyork.
- [8] Rezaiyan, J., ve Cheremisinoff, N. P. (2005). *Gasification Technologies: A Primer for Engineers and Scientists. Journal of Hazardous Materials* (1. baskı). Taylor & Francis Group.
- [9] Zabaniotou, A. A., Kantarelis, E. K., ve Theodoropoulos, D. C. (2008). Sunflower shells utilization for energetic purposes in an integrated approach of energy crops: Laboratory study pyrolysis and kinetics. *Bioresource Technology*, 99(8), 3174–3181.
- [10] Heuzé, V., Tran, G., Hassoun, P., Lessire, M., ve Lebas, F. (2014). Sunflower meal. *Feedipedia, a programme by INRA, CIRAD, AFZ and FAO*. <https://www.feedipedia.org/node/732>. (Erişim: 27.12.2017)
- [11] Camargo, D., ve Sene, L. (2014). Production of ethanol from the hemicellulosic fraction of sunflower meal biomass. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 4(2), 87–93.
- [12] Emir, M., ve Demiryörek, K. (2014). Avrupa birliği ve Türkiye'deki organik tarım mevzuatındaki gelişmeler ve son yönetmeliklerin analizi. *Journal of Adnan Menderes University Agricultural Faculty*, 11(2), 21–28.
- [13] Türk gıda kodeksi gıda maddelerinin ve gıda bileşenlerinin üretiminde kullanılan ekstraksiyon çözücülerini tebliği. (2013). *Resmi Gazete*. <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2013/08/20130818-8.htm>. (Erişim:
- [14] Apaydın, E. (2012). *Çeltik sapından yapay yakıt üretiminin araştırılması*. Anadolu Üniversitesi.
- [15] McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology*, 83(2001), 47–54.
- [16] 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.

- [17] Tekin, K., Karagöz, S., ve Bektaş, S. (2014). A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 673–687.
- [18] Madson, P. W., ve Monceaux, D. A. (2003). Fuel ethanol production. KATZEN International. Inc., Cincinnati, O., USA.
- [19] Feng, W., Van Der Kooi, H. J., ve de Swaan Arons, J. (2004). Biomass conversions in subcritical and supercritical water: driving force, phase equilibria, and thermodynamic analysis. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 43(12), 1459–1467.
- [20] McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. *Bioresource technology*, 83(1), 55–63.
- [21] Baykara, S. Z. (2018). Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(23), 10605–10614.
- [22] Industrial hydrogen and synfuel production and use. (2008). *Decarboni.se*. <http://www.decarboni.se/publications/ccs-roadmap-industry-high-purity-co2-sources-sectoral-assessment---final-draft-report-1>. (Erişim: 27.06.2019)
- [23] Hydrodesulfurization. (y.y.). <https://www.maveng.com/index.php/business-streams/industrial/refining/hydrodesulfurization>. (Erişim: 28.06.2019)
- [24] Hydrogen in Refining | Linde Gas. (y.y.). https://www.linde-gas.com/en/processes/petrochemical-processing-and-refining/hydrogen_applications_refineries/index.html. (Erişim: 28.06.2019)
- [25] Leonzio, G., Zondervan, E., ve Foscolo, P. U. (2019). Methanol production by CO₂ hydrogenation: Analysis and simulation of reactor performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(16), 7915–7933.
- [26] Sherif, S. A., Stefanakos, E. K., ve Group, F. (2014). *Handbook of Hydrogen Energy*. New York: Taylor & Francis Group.
- [27] Revankar, S. T., ve Majumdar, P. (2014). *Fuel Cells: Principles, Design and Analysis*. New York: Taylor & Francis Group.
- [28] Christodoulou, C., Grimekis, D., Panopoulos, K. D., Vamvuka, D., Karellas, S., ve Kakaras, E. (2014). Circulating fluidized bed gasification tests of seed cakes residues after oil extraction and comparison with wood. *Fuel*, 132, 71–81.
- [29] Shie, J. L., Chang, C. C., Chang, C. Y., Tzeng, C. C., Wu, C. Y., Lin, K. L., ... Chang, L. C. (2011). Co-pyrolysis of sunflower-oil cake with potassium carbonate and zinc oxide using plasma torch to produce bio-fuels. *Bioresource Technology*, 102(23), 11011–11017.
- [30] Sirisomboon, K., ve Charernporn, P. (2017). Effects of air staging on emission characteristics in a conical fluidized-bed combustor firing with sunflower shells. *Journal of the Energy Institute*, 90(2), 316–323.
- [31] Bilgic, E., Yaman, S., Haykiri-Acma, H., ve Kucukbayrak, S. (2016). Limits of variations on the structure and the fuel characteristics of sunflower seed shell through torrefaction. *Fuel Processing Technology*, 144, 197–202.

- [32] Ayas, N., ve Esen, T. (2016). Hydrogen production from tea waste. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(19), 8067–8072.
- [33] Pu, G., Zhou, H., ve Hao, G. (2013). Study on pine biomass air and oxygen/steam gasification in the fixed bed gasifier. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(35), 15757–15763.
- [34] James R, A. M., Yuan, W., Boyette, M. D., ve Wang, D. (2018). Airflow and insulation effects on simultaneous syngas and biochar production in a top-lit updraft biomass gasifier. *Renewable Energy*, 117, 116–124.
- [35] Ayyadurai, S., Schoenmakers, L., ve Hernández, J. J. (2017). Mass and energy analysis of a 60 kW th updraft gasifier using large size biomass. *Fuel*, 187, 356–366.
- [36] Hasanoğlu, A., Demirci, I., ve Seçer, A. (2018). Hydrogen production by gasification of Kenaf under subcritical liquid–vapor phase conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1–10.
- [37] Muangrat, R., Onwudili, J. A., ve Williams, P. T. (2012). Reactions of different food classes during subcritical water gasification for hydrogen gas production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(3), 2248–2259.
- [38] Posmanik, R., Cantero, D. A., Malkani, A., Sills, D. L., ve Tester, J. W. (2017). Biomass conversion to bio-oil using sub-critical water: Study of model compounds for food processing waste. *Journal of Supercritical Fluids*, 119, 26–35.
- [39] Kim, K. H., Yu, J. H., ve Lee, E. Y. (2016). Crude glycerol-mediated liquefaction of saccharification residues of sunflower stalks for production of lignin biopolyols. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 38, 175–180.
- [40] Irmak, S., ve Öztürk, L. (2010). Hydrogen rich gas production by thermocatalytic decomposition of kenaf biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(11), 5312–5317.
- [41] Nanda, S., Reddy, S. N., Dalai, A. K., ve Kozinski, J. A. (2016). Subcritical and supercritical water gasification of lignocellulosic biomass impregnated with nickel nanocatalyst for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(9), 4907–4921.
- [42] Ortiz-Toral, P. J. (2008). *Steam reforming of bio-oil: Effect of bio-oil composition and stability*. Iowa State University.
- [43] Hussain, M., Tufa, L. D., Yusup, S., Zabiri, H., ve Taqvi, S. A. (2017). Aspen plus® simulation studies of steam gasification in fluidized bed reactor for hydrogen production using palm kernel shell. İçinde *Communications in Computer and Information Science*.
- [44] Nikoo, M. B., ve Regina, S. (2007). *Simulation of biomass gasification using Aspen Plus*. Yüksek Lisans Tezi, University of Regina.
- [45] Kumar, A. (2009). *Biomass thermochemical gasification : experimental studies and modeling*. University of Nebraska.
- [46] Helrich, K. (1990). Official Method of Analysis of the AOAC. *Association of Official Analytical Chemists, Arlington, (1. baskı), Va, USA,*.

- [47] Green, D. W., ve Perry, R. H. (2007). *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw Hill (C. 8), Newyork.
- [48] Burhenne, L., Messmer, J., Aicher, T., ve Laborie, M. P. (2013). The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.
- [49] He, M., Xiao, B., Hu, Z., Liu, S., Guo, X., ve Luo, S. (2009). Syngas production from catalytic gasification of waste polyethylene: Influence of temperature on gas yield and composition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(3), 1342–1348.
- [50] Demirbas, A. (1998). Kinetics for non-isothermal flash pyrolysis of hazelnut shell. *Bioresource Technology*, 66(3), 247–252.
- [51] Franco, C., Pinto, F., Gulyurtlu, I., ve Cabrita, I. (2003). The study of reactions influencing the biomass steam gasification process q, 82, 835–842.
- [52] Kousi, K., Kondarides, D. I., Matralis, H. K., ve Papadopoulou, C. (2015). Glycerol steam reforming over alumina based catalysts. *Elsevier*, (September), 3–5.
- [53] Yılmaz, Ö. (2015). *Patates atığından termokimyasal gazlaştırma ile hidrojen üretimi ve modellenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tolga Kaan KANATLI
Yabancı Dil : Almanca, İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Zeytinburnu, İSTANBUL 1990
E-Posta : tolgakanatli@hotmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2015, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- Devam Ediyor, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı

Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

- 2018, Sözlü Bildiri, ICSREE 2018, Zamora İSPANYA
- Kanatlı, T. K., Ayas N. (2019) Gasification of sunflower seed pulp for the synthesis of hydrogen-rich products. International Journal of Smart Grid and Clean Energy, 7(2)
- 2019, Sözlü Bildiri, ICENS 2019, Ottawa, KANADA
- Kanatlı, T. K., Ayas N. (2019) Hydrogen-rich gas production via two-step gasification of sunflower meal. International Academy of Science Technology Engineering and Management, değerlendirilme aşamasında.

Ödülleri:

- -

Mesleki Birlik/Dernek/Kuruluş Üyelikleri:

- -