

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Ender FAKİ

**KÖMÜR/BİYOKÜTLE KARIŞIMLARININ HİDROTERMAL
GAZLAŞTIRILMASI**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA-2022

ÖZ

DOKTORA TEZİ

KÖMÜR/BİYOKÜTLE KARIŞIMLARININ HİDROTERMAL GAZLAŞTIRILMASI

Ender FAKI

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Arif HASANOĞLU

Yıl: 2022, Sayfa: 153

Jüri : Prof. Dr. Arif HASANOĞLU

: Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

: Prof. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ

: Prof. Dr. Özgür SÖNMEZ

: Dr. Öğr. Üyesi Açelya SEÇER

Biyokütle gibi yenilenebilir kaynakların kömürle birlikte gazlaştırılarak hidrojen eldesi konusu fosil yakıt rezervleri de göz önünde bulundurulduğunda sürdürülebilir hidrojen üretiminde önemli yere sahiptir. Bu çalışmada yüksek kül ve kükürt içeriğine sahip Çan kömürü ile biyokütle (sorgum) birlikte hidrotermal yöntemle gazlaştırılmıştır. Yüksek verimle hidrojen eldesi için kömür/biyokütle oranı, su miktarı, süre, katalizör, yardımcı çözücü gibi deneysel koşullar ve sinerjik etki yaratan parametreler belirlendi. Hidrojence zengin gaz eldesi 500 °C sıcaklık, 70 mL su, %25 kömür içeren kömür/biyokütle karışımının kullanıldığı 30 dakika süreyle katalitik ve yardımcı çözücülerle birlikte yapılan deneylerden elde edilmiştir. Katalizör kombinasyonu (K_2CO_3 /CaO) ve yardımcı çözücülerin (THF ve NMP) birlikte kullanıldığı deneylerde oluşan toplam gaz miktarı ve hidrojen yüzdesi oldukça yüksek oranda gerçekleşmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrotermal gazlaştırma, Birlikte-gazlaştırma, Hidrojen

ABSTRACT

PhD THESIS

HYDROTHERMAL GASIFICATION OF COAL/BIOMASS MIXTURES

Ender FAKI

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Arif HASANOĞLU
Year: 2022, Pages: 153
Jury : Prof. Dr. Arif HASANOĞLU
: Prof. Dr. E. Sultan GİRAY
: Prof. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ
: Prof. Dr. Özgür SÖNMEZ
: Dr. Öğr. Üyesi Açelya SEÇER

The issue of hydrogen production by gasification of renewable resources such as biomass with coal has an important place in sustainable hydrogen production, considering fossil fuel reserves. In this study, Çan coal with high ash and sulfur content and biomass (sorghum) were gasified by hydrothermal method. Experimental conditions such as coal/biomass ratio, amount of water, time, catalyst, co-solvent and parameters creating synergistic effects were determined for high yield hydrogen production. Hydrogen-rich gas was obtained from experiments performed with catalyst and co-solvents for 30 minutes using a temperature of 500°C, 70,0 mL of water, and a coal/biomass mixture containing 25% coal. In the experiments where the catalyst combination (K_2CO_3/CaO) and co-solvents (THF and NMP) were used together, the total gas amount and hydrogen percentage formed were quite high.

Keywords: Hydrothermal gasification, Co-gasification, Hydrogen

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Rezerv değerleri ve üretim maliyetleri göz önünde bulundurulduğunda kömürün biyokütle ile birlikte gazlaştırılması sürdürülebilir ve gelecek vaat eden teknolojiler arasında yerini korumaktadır. Bu çalışmada biyokütle (sorgum) ve yüksek kükürt ve kül içeriğine sahip Çan kömürü birlikte gazlaştırılmıştır. Kömürlerin yüksek nem, kül ve kükürt içerikleri geleneksel gazlaştırma yöntemlerinde birer sorun olarak devam etmektedir. Özellikle yüksek nem ve kül içeriğine sahip kömürün kurutma vb. ön işlemler yapılmadan hidrotermal yöntemle gazlaştırılması bu çalışmanın hedeflerin başında gelmektedir. Çalışma kapsamında kömür ve biyokütle hem tek başına hem de karışımları birlikte gazlaştırarak yapılan işlemler ana hatlarıyla aşağıdaki gibidir:

İlk aşamada kömür/biyokütle karışımlarının birlikte gazlaştırılması prosesinde reaktöre eklenen su hacmi (mL), madde miktarı ve karışımdaki kömür yüzdesi (%) gibi bağımsız değişken proses parametrelerinin etkilerini değerlendirmek için 3 faktörlü ve 3 seviyeli bir Box–Behnken Dizayn (BBD) yöntemi kullanılmıştır. Katalizörsüz ortamda 500°C sabit sıcaklıkta proses parametrelerinin sistem basıncı, oluşan toplam gaz miktarı, hidrojen verimi ve ürün dağılımı üzerindeki bireysel ve birleşik etkiler belirlenmiştir. Reaktöre eklenen su miktarı sistem basıncını doğrudan etkileyen başlıca faktör olarak belirlenmiş olup 48,2 mL'den daha fazla su kullanıldığında süperkritik su koşullarına ulaşıldığı görülmüştür. Ayrıca su, oluşan toplam gaz ve hidrojen miktarını da etkileyen faktörlerin başında gelmektedir. RSM ile yapılan çalışma sonunda optimum koşul olarak su hacminin 68,5 mL, kömür/biyokütle karışımında kömür yüzdesinin ise %25,6 olması gerektiği belirlenmiştir. Modelin öne sürdüğü koşullarda deneysel çalışma yapılarak sonuçlar kıyaslandığında verilerin birbiri ile uyumunun oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. RSM ile belirlenen çalışmada, toplam gaz ve hidrojen miktarları sırasıyla 1678±29 mL ve 544±21 mL iken, deneysel çalışma sonunda toplam gaz ve hidrojen miktarları sırasıyla 1630±36 ve 524±10 mL olarak

elde edilmiştir. RSM ile değerlendirme göz önünde bulundurularak çalışmanın bundan sonraki aşamalarında yapılan birlikte gazlaştırma deneylerinde kömür/biyokütle karışımındaki kömür yüzdesi %25 kömür olacak şekilde kullanılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında 500°C sabit sıcaklıkta Çan kömürü ve sorgumun varlığında farklı hacimlerde su ile birlikte gazlaştırılarak su miktarının etkisi incelenmiştir. 1,0 g (kbb) kömür biyokütlenin gazlaştırılmasından elde edilen sonuçlar incelendiğinde 60 mL'den daha fazla su kullanılarak yapılan deneylerde hem oluşan toplam gaz miktarı (≥ 500 mL) hem de hidrojen miktarının (≥ 230 mL) daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Kömür/biyokütle oranındaki kömür miktarı (%25) sabit tutularak reaktöre eklenen hammadde (kömür/biyokütle) miktarının gaz ürün dağılımına etkisi araştırılmıştır. Madde miktarının birlikte toplam gaz oluşumuna etkisi hammaddenin arttırılmasına bağlı olarak artarken oluşan gaz içerisindeki hidrojen yüzdesinde madde miktarının arttırılmasıyla %12'den fazla azalma gözlenmiştir.

Deney süresinin gazlaştırmaya etkisi ile ilgili yapılan çalışmada deney süresinin 15 dk'dan 90 dk'ya çıkarılmasıyla; tek başına kömür gazlaştırıldığında oluşan toplam gaz miktarı 150 ± 14 mL'den 223 ± 28 mL'ye kadar artarken hidrojen yüzdesi de $26 \pm 6,4$ 'den $44 \pm 1,8$ 'e kadar artmıştır. Sorgumun aynı koşullarda tek başına gazlaştırılmasında toplam gaz miktarı 450 ± 28 mL'den 507 ± 28 mL'ye kadar artarken, hidrojen yüzdesinde $40 \pm 1,7$ 'den $46 \pm 2,1$ 'e kadar artış gerçekleşmiştir. Toplam madde miktarı 1,0 g (kbb) kömür/biyokütle olan birlikte gazlaştırma deneyinde sürenin 15 dk'dan 90 dk'ya çıkarılmasıyla toplam gaz oluşumu (350 ± 14 mL'den 495 ± 5 mL'ye) ve oluşan gaz içerisindeki hidrojen yüzdesi ($32 \pm 4,8$ 'den $43 \pm 0,8$ 'e) artmıştır. 5 g (kbb) kömür/biyokütlenin aynı koşullarda birlikte gazlaştırılmasında ise toplam gaz oluşumu (1350 ± 28 mL'den 1700 ± 28 mL'ye) ve oluşan gaz içerisindeki hidrojen yüzdesi ($25 \pm 0,2$ 'den $31 \pm 0,1$ 'e) artmıştır. Oluşan gazın hidrojen yüzdesi bakımından madde miktarının arttırılması noktasında olumlu sonuç yaratmamıştır.

30 dk deney süresinde çeşitli katalizörlerin (KNO_3 , NiCl_2 , NaCl , KCl , KOH , K_2CO_3) etkileri incelendiğinde en fazla toplam gaz (555 ± 7 mL) ve hidrojen ($\%52 \pm 4,1$) K_2CO_3 'ın kullanıldığı deneylerden elde edilmiştir. $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$ katalizör kombinasyonu kullanıldığında ise toplam gaz oluşumu (685 ± 35 mL) ve hidrojen yüzdesi ($\%78 \pm 1,3$) daha fazla artmıştır. $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$ katalizör kombinasyonu ile yapılan deneylerde deney süresinin 30 dk'dan 60 dk'ya çıkarılmasıyla birlikte toplam gaz miktarında 85 mL'lik (685 ± 35 mL'den 770 ± 35 mL'ye) artış gözlemlenirken, hidrojen yüzdesinde anlamlı bir fark gözlenmemiştir.

Organik yardımcı çözücülerin (co-solvent) gazlaştırma ve hidrojen verimine etkileri katalizör varlığında ve yokluğunda araştırılmıştır. Hidrotermal gazlaştırma deneylerinde kullanılan suyun $\%10$ 'u kadar (7,0 mL) tetralin, THF, aseton, ksilen, metanol, NMP, toluen ve dekalin yardımcı çözücü olarak kullanılmıştır. Kullanılan yardımcı çözücüler arasında THF ve NMP birlikte gazlaştırma deneylerinde sinerjik etki yaratarak toplam gaz oluşumu ve hidrojen yüzdesinde ciddi artışa neden olmuştur. Kömür/biyokütle dönüşümünde yardımcı çözücü olarak NMP daha iyi etkinlik gösterirken, hidrojen ($43,4 \pm 1,0$ mol H_2/kg madde) oluşumunda en yüksek etkinliği THF göstermiştir. Yardımcı çözücü ile kızgın buhar koşullarında yapılan deneylerde de verim yüksek olmuştur. Yardımcı çözücü ile kızgın buhar (500°C , $\leq 15\text{MPa}$) ve süperkritik su koşullarında yapılan deney sonuçları karşılaştırıldığında, katalizör kullanımıyla birlikte kızgın buhar koşullarında daha düşük basınçlarda hemen hemen aynı hidrojen verimlerinin elde edilebileceğini göstermiştir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar, hidrojen açısından zengin sentez gazı üretimi için kömür ve biyokütlenin organik çözücülerle kirlenmiş atık sular kullanılarak gazlaştırılabileceği konusunda önemli bilgiler sağlamıştır.

Çalışmanın son kısmında farklı sıcaklıkların gazlaştırma verimine etkileri incelenmiştir. 400, 450 ve 500°C derece farklı sıcaklıklarda yardımcı çözücü olarak THF'in kullanıldığı deneylerde en yüksek gaz verimi 500°C sıcaklıkta elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta elde edilen toplam gaz miktarı 3400 ± 141 mL iken hidrojen

miktarı $68,6 \pm 1,2$ mol/kg madde olarak belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde üretilen gaz miktarlarına karşılık tüketilen enerji miktarları karşılaştırılmıştır. Üretilen gaz miktarlarına karşılık tüketilen enerji miktarları kıyaslandığında 500°C’de yapılan gazlaştırmanın 400°C’de yapılan gazlaştırmaya oranla çok daha avantajlı olduğu belirlenmiştir.



TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam süresince maddi manevi hiçbir desteğini eksik etmeden varlığını daima hissettiren, değerli bilgisi ve tecrübesi ile beni geliştiren, tüm hatalarıma karşı sabır gösteren saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Arif HASANOĞLU'na emekleri için sonsuz minnetimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Uyumlu, huzurlu ve neşe dolu bir ortamda çalışmamı sağlayan desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen tanıdığım için şanslı hissettiğim Dr. Öğr. Üyesi Açelya SEÇER, Ar.Gör. Şefika TÜRKER ÜZDEN ve Dr. Müslüm GÖK'e çok teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarımda 2211-C numaralı proje kapsamında vermiş oldukları maddi desteklerden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim. Ayrıca, YÖK 100/2000 Doktora Bursu Projesi kapsamında maddi destek sağlayan Yükseköğretim Kurulu'na (YÖK) teşekkür ederim. Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (FDK-2019-11830) teşekkür ederim.

Hayatımın en anlamlı kısmını oluşturan yanımda olmadıkları zamanlarda varlıklarını bilerek mutlu olduğum bana her zaman destek olan sevgilerini her zaman içimde hissettiğim sevgili ailem; annem Emine FAKI, babam Mahmut FAKI ve kardeşim Mehmet Ali FAKI'ya sonsuz teşekkür ve sevgilerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIV
SİMGELER ve KISALTMALAR	XVI
1.GİRİŞ	1
1.1. Hidrojen	1
1.2. Hidrojen Kullanımları.....	2
1.3. Biyokütle: Geleceğin Enerji Kaynağı	3
1.4. Hidrotermal Gazlaştırma.....	4
1.5. Süperkritik Suyun Özellikleri	10
1.6. Kömürün Süperkritik Su ile Gazlaştırılmasının Avantajları.....	13
1.7. Biyokütle Gazlaştırma	16
1.8. Biyokütle ve Kömürün Birlikte Gazlaştırılması	17
1.9. Süperkritik Suda Gazlaştırma	18
1.10. Yanıt Yüzey Metodu (RSM).....	21
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	23
3. MATERYAL VE METOT	29
3.1. Materyal	29
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	29
3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	31
3.2. Metot.....	32
3.2.1. Gazlaştırma Deneyleri	32
3.2.2. Gaz ve Sıvı Ürün Analizi.....	33

3.2.3. Katalizörlü Örneklerin Hazırlanması.....	33
3.2.4. Gaz Analizleri.....	34
3.2.5. GC–MS Analizleri.....	34
3.2.6. FT–IR Analizleri.....	34
3.2.7. Deneysel Tasarım ve Optimizasyon	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1. Gazlaştırmaya Etki Eden Faktörlerin Yanıt Yüzey Yöntemi Kullanılarak Değerlendirilmesi	38
4.1.1. Deneysel Parametrelerin Basınç, Toplam Gaz Hacmi ve Gaz Ürün Bileşimine Etkisi	41
4.1.2. Proses Değişkenlerinin Maksimum Hidrojen Verimi için Optimizasyonu.....	57
4.2. Reaktöre Eklenen Su Miktarının Gazlaştırmaya Etkisi	60
4.2.1. Gazlaşma ve Karbon Dönüşüm Verimlerinin Değerlendirilmesi.....	60
4.2.2. Farklı Su Miktarlarında Gaz Ürün Dağılımları ve Hidrojen Verimi ..	62
4.3. Kömür ve Sorgum Oranının Birlikte Gazlaştırmaya Etkisi	64
4.3.1 Gazlaştırma Sonrası Oluşan Sıvı Ürünlerin GC–MS Analizleri	68
4.3.2. Birlikte Gazlaştırma Sonrası Kalan Katının (Çar) FT–IR Analizleri .	70
4.4. Kömür/Sorgum (Hammadde) Konsantrasyonunun Gazlaşma ve Hidrojen Verimine Etkisi	73
4.5. Gazlaştırma Süresinin Etkisi	75
4.6. Katalizör Kullanımının Gazlaştırmaya Etkilerinin İncelenmesi	82
4.6.1. 90 Dakikalık Gazlaştırma Süresinde Katalizör Etkisi	82
4.6.2. 30 Dakikalık Deneylerde Katalizör Etkisi	87
4.7. Sıvı Ürünlerin GC–MS Analizleri	91
4.8. Yardımcı Çözücülerin Gazlaştırma ve Hidrojen Verimine Etkisi	93
4.8.1. Yardımcı Çözücü Varlığında Katalizör Etkisi.....	101
4.8.2. Yardımcı Çözücü Konsantrasyonunun Gazlaşmaya Etkisi	104

4.9. Kızgın Buhar ve Süperkritik Su Koşullarında Gazlaşma Verimlerinin Kıyaslanması.....	109
4.10. Gazlaştırmada Sıcaklık ve Çözücü Etkisi	113
4.11. Enerji Verimliliğinin Belirlenmesi	120
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	123
5.1. Yanıt Yüzey Yöntemi ile Elde Edilen Sonuçlar	123
5.2. Deneysel Çalışmalar	125
5.3. Yardımcı Çözücü ile Yapılan Çalışmalar	126
5.4. Öneriler	128
KAYNAKLAR	131
ÖZGEÇMİŞ	153



ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1.	Kömür biyokütle gazlaştırması sırasında brutto reaksiyonları	18
Çizelge 3.1.	Çan linyiti ve sorgum biyokütlesine ait kısa analiz sonuçları.....	29
Çizelge 3.2.	DeneySEL aralıklar ve faktörlerin seviyeleri	35
Çizelge 4.1.	DeneySEL plan ve gözlemlenen cevap değerleri	40
Çizelge 4.2.	Reaktör basıncı ve toplam gaz hacmi için ANOVA sonuçları	41
Çizelge 4.3.	Hidrojen gazı hacmi için ANOVA sonuçları.....	50
Çizelge 4.4.	CO ₂ , CO ve CH ₄ hacimleri için ANOVA sonuçları	54
Çizelge 4.5.	Maksimum hidrojen üretimi için optimize edilmiş işlem parametrelerinin tahmini ve deneySEL değerleri.....	59
Çizelge 4.6.	Çan kömürü ve sorgumun tek başına 500°C sabit sıcaklıkta farklı deney sürelerinde gazlaştırılmasına ait ürün dağılımları.....	77
Çizelge 4.7.	Çan kömürü ve sorgumun 500°C sabit sıcaklıkta farklı deney sürelerinde birlikte gazlaştırılmasına ait ürün dağılımları	80
Çizelge 4.8.	Farklı katalizörlerle yapılan deney sonuçları.....	88
Çizelge 4.9.	Kömür ve biyokütlenin ayrı gazlaştırılmasından ve kömür/sorgum karışımının birlikte gazlaştırılmasından sonra toplanan sulu fazın GC–MS analiz sonuçları.....	92
Çizelge 4.10.	500°C sabit sıcaklıkta süperkritik su koşullarında kömür ve sorgumun birlikte gazlaştırılmasına ve ürün dağılımına farklı çözücülerin etkisi	95
Çizelge 4.11.	500°C sabit sıcaklıkta süperkritik su koşullarında kömür ve sorgumun birlikte gazlaştırılmasına ve ürün dağılımına farklı çözücülerin etkisi	96
Çizelge 4.12.	Farklı çözücülerle gazlaştırmalardan elde edilen toplam hammadde dönüşümü ve kükürt dönüşüm değerleri	101

Çizelge 4.13. 500°C sabit sıcaklıkta süperkritik su koşullarında kömür ve sorgumun birlikte gazlaştırılmasına ve ürün dağılımına NMP (yardımcı çözücü) THF–K ₂ CO ₃ (%3)–CaO (2 g) etkisi.....	103
Çizelge 4.14. 500°C sabit sıcaklıkta süperkritik su koşullarında kömür ve sorgumun birlikte gazlaştırılmasına ve ürün dağılımına farklı oranlarda NMP (yardımcı çözücü) etkisi.....	106
Çizelge 4.15. 500°C sabit sıcaklıkta süperkritik su koşullarında kömür ve sorgumun birlikte gazlaştırılmasına ve ürün dağılımına farklı oranlarda THF (yardımcı çözücü) etkisi	107
Çizelge 4.16. 500°C sabit sıcaklıkta kömür ve sorgumun birlikte gazlaştırılmasına ve ürün dağılımına NMP (yardımcı çözücü) ve katalizör etkisi	111
Çizelge 4.17. 400°C’de yapılan çözücülü deney sonuçları.....	114
Çizelge 4.18. 450°C’de yapılan çözücülü deney sonuçları.....	116
Çizelge 4.19. 500°C’de yapılan çözücülü deney sonuçları.....	119

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1.	Süperkritik suyun genel özellikleri.....	11
Şekil 1.2.	Değişkenlerin süperkritik su gazlaştırma üzerindeki etkisi	13
Şekil 1.3.	Kömürün süperkritik su ile gazlaştırılmasının avantajları.....	14
Şekil 3.1.	Gazlaştırma sistemi	32
Şekil 4.1.	500°C sabit sıcaklıkta farklı miktarlarda su varlığında yapılan deneylerde reaktörde oluşan basınç değerleri.....	39
Şekil 4.2.	Su hacminin bir fonksiyonu olarak sistem basıncı	43
Şekil 4.3.	Kömür yüzdesi ve hammadde kütlesinin toplam gaz hacmi üzerindeki etkisi.	46
Şekil 4.4.	Kömür yüzdesi ve hammadde kütlesinin bir fonksiyonu olarak toplam gaz hacminin grafiği.....	47
Şekil 4.5.	Su hacmi ve hammadde kütlesinin toplam gaz hacmi üzerindeki etkileri.....	48
Şekil 4.6.	Su hacmi ve hammadde kütlesinin bir fonksiyonu olarak toplam gaz hacmi.....	49
Şekil 4.7.	Kömür yüzdesi ve su hacminin bir fonksiyonu olarak H ₂ 'nin kontur grafiği.....	51
Şekil 4.8.	Kömür yüzdesi ve su hacminin bir fonksiyonu olarak CO ₂ hacmi.	55
Şekil 4.9.	Kömür yüzdesi ve su hacminin bir fonksiyonu olarak CO hacminin 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği.....	56
Şekil 4.10.	Su hacmi ve kömür yüzdesinin bir fonksiyonu olarak maksimum hidrojen eldesi için istenilirlik fonksiyonunun 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği.....	58
Şekil 4.11.	Kömür/sorgumun birlikte gazlaştırılmasında başlangıçta reaktöre eklenen su hacminin CCG ve GE'ye etkisi	61

Şekil 4.12. Başlangıçta reaktöre eklenen su hacminin kömür/sorgumun birlikte gazlaştırılması üzerindeki etkisi.....	62
Şekil 4.13. Kömür/sorgum karışımlarının sorgum yüzdesinin GE (Gazlaştırma verimliliği) ve CCG(karbon dönüşümü) üzerindeki etkisi	66
Şekil 4.14. Kömür/sorgum karışımlarının sorgum yüzdesine bağlı olarak oluşan a) gaz bileşenlerin mol yüzdesi ve gram hammadde başına üretilen gaz hacimleri, b) gaz verimleri üzerindeki etkisi	67
Şekil 4.15. Kömür, sorgum ve kömür/sorgum karışımlarının GC–MS kromatogramları.	69
Şekil 4.16. Çan kömürünün gazlaştırma öncesi ve sonrasına ait FT–IR spektrumları.....	71
Şekil 4.17. Sorgumun gazlaştırma öncesi ve sonrasına ait FT–IR spektrumları.....	72
Şekil 4.18. Kömür–sorgum karışımının (50/50) gazlaştırma sonrasına ait FT–IR spektrumu	73
Şekil 4.19. Kömür/sorgum konsantrasyonunun, gram hammadde başına üretilen gaz hacimleri ve yüzde mol bileşenleri.	74
Şekil 4.20. Farklı katalizörlerin kömür/sorgumun birlikte gazlaştırılmasına ait a) oluşan gazların mol yüzdeleri ve toplam gaz hacimleri, b) gaz verimleri (mol/kg hammadde)	83
Şekil 4.21. Farklı miktarlarda CaO'nun, gram hammadde başına üretilen gaz hacimleri ve bileşenlerin verimleri.....	86
Şekil 4.22. Farklı yardımcı çözücülerle elde edilen deneysel ve teorik hidrojen verimlerinin karşılaştırılması.	99
Şekil 4.23. Farklı THF ve NMP konsantrasyonlarında elde edilen hidrojen verimleri	108

SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	: Santigrat Derece
a	: Ağırlık
ANOVA	: Analysis of Variance (Varyans analizi)
Ar	: Argon
ASTM	: American Society for Testing and Materials
atm	: Atmosfer Basıncı
BBD	: Box–Behnken Dizayn
CCG	: Karbon Dönüşüm Verimi
dk	: Dakika
DMF	: Dimetilformamid
FT–IR	: Fourier Transform İnfrared
g	: Gram
GC	: Gas Chromatography (Gaz Kromatografisi)
GC–MS	: Gas Chromatography–Mass Spectrometry (Gaz Kromatografisi–Kütle Spektrometresi)
GE	: Gaz Verimi
He	: Helyum
HS	: Hidrojen Seçiciliği
HTG	: Hidrotermal Gazlaştırma
kg	: Kilogram
Kkb	: Kuru Külsüz Baz
MJ	: Mega Joule
mL	: Mililitre
MPa	: Mega Paskal
NMP	: N–metil–2–pirolidon
ppm	: Milyonda Bir Kısım

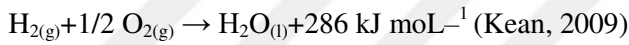
R^2	: Korelasyon Sabiti
SKSG	: Süperkritik Su Gazlaştırması
SKS	: Süperkritik Su
TD	: Toplam Dönüşüm



1. GİRİŞ

1.1. Hidrojen

Hidrojen, dünya yüzeyinde en bol bulunan üçüncü elementtir. Standart sıcaklık ve basınç altında; görünmez, toksik olmayan, yanıcı hafif bir gazdır. Diatomik molekül halinde H_2 gaz formunda bulunan hidrojen gazı, hafifliği nedeniyle atmosferde çok nadir bulunmaktadır (hacimce yaklaşık 1 ppm). Bütün canlı organizmalarda ve suda bulunur. Oda sıcaklığında, sıkıştırılmamış hidrojen 11.250 L kg^{-1} hacim kaplarken, yüksek basınçlı (35,5 MPa veya 350 atm) çelik bir tank ile basınç uygulayarak 56 L kg^{-1} 'e düşürülebilir (Kean, 2009). Hidrojen gazı -253,8°C'de (20 K) sıvılaşır. Sıvılaştırılmış hidrojen sadece 14,1 L kg^{-1} hacim kaplar. Hidrojen, benzin için 44,4 MJ kg^{-1} (12,4 kWh kg^{-1}) ile karşılaştırıldığında 120 MJ kg^{-1} (33,3 kWh kg^{-1}) gibi yüksek bir enerji içeriğine sahiptir (Kean, 2009). Hidrojenin saf oksijen ile yanması yan ürün olarak sadece su üretir:



Yılda yaklaşık 50 milyon ton hidrojen üretimi, dünyanın birincil enerji talebinin %2'sinden daha azına tekabül etmektedir. Yakıt hücrelerinde hidrojen ve oksijen kombinasyonu ile elektrik, ısı ve su üretilir (Olah ve ark, 2006).

Son yıllarda, hidrojen enerjisi dünya çapında büyük ilgi görmektedir. Yüksek enerji taşıyıcısı (142 kJ/g) olmasının avantajı enerji yoğunluğu fazla olmayan diğer fosil yakıtlara göre kullanım ve taşıma açısından daha etkin olduğunu göstermektedir (Das ve ark, 2008). Ayrıca hidrojen gazı kullanımı; karbonmonoksit (CO), karbondioksit (CO₂), hidrokarbon emisyonları gibi fosil yakıtlarla ilişkili diğer çevresel sorunlar yaratmamaktadır. Bu nedenle hidrojen, küresel olarak çevre dostu bir yakıt olarak kabul edilmiştir. Son yıllarda dünya enerji ihtiyacının sürekli olarak arttığı iyi bilinmektedir. İnsanoğlunun faaliyetleri büyük ölçüde enerjiye dayalı cihazlar tarafından yönetilmektedir. Hızlı mekanizasyon, yaşam standartlarının yükselmesi ve kişi başına enerji tüketimindeki küresel artış, enerji ihtiyacını daha da hızlandırmıştır.

Fosil yakıtlar, dünya çapında enerji gereksinimlerini karşılamak için başlıca kaynaklardır (%80) (World energy, 2016). Fosil yakıtlardan üretilen enerji iki büyük dezavantaja sahiptir. Bunlar:

- i) küresel ısınma, iklim değişikliği ve çevre kirliliğine neden olması
- ii) daha uzun süre sürdürülebilir bir enerji kaynağı olmamasıdır.

Gerekçeler göz önüne alındığında, mevcut senaryoda yenilenebilir ve sürdürülebilir enerjiye daha fazla önem verilmesi gerekmektedir. Dünya enerji konseyi istatistiklerine göre, 2060 yılına kadar (World energy, 2016) fosil olmayan yakıtlar veya yenilenebilir kaynaklar önemli enerji kaynakları olacaktır. Bu sebeple hidrojen üretimine olan ilginin artması beklenmektedir.

1.2. Hidrojen Kullanımları

Hidrojen endüstride çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır. Örneğin; enerji sektörü için enerji taşıyıcısı olarak görev yaparken; kimya ve petrol endüstrilerinde reaktan olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, gıda endüstrisinde doymamış yağların hidrojenasyonu, camın okside hidrojenle kesilmesi, silikonun işlenmesi ve enerji depolanması, amonyak üretimi, metanol üretimi ve petrol arıtma için büyük miktarda hidrojen (%95) kullanılmaktadır (Balat ve ark, 2010). Katalitik hidrokraking ve hidro işleme, petrol arıtma endüstrisinde meydana gelen iki ana reaksiyondur ve aynı anda gerçekleşmektedir. Hidrokraking işleminde, hidrojenasyon ve kraking aynı anda gerçekleşmektedir. Hidrojenasyon, kükürt ve azot içeriğini azaltmaya yardımcı olurken, kraking rafine edilmiş yakıtta H/C oranını artırmaya yardımcı olmaktadır. Son zamanlarda, biyolojik yağın ağır fraksiyonunu dönüştürmek için birçok yeni katalitik hidro-muamele prosesi önerilmektedir. Amaç, depolimerizasyon, hidrojenasyon ve hidrodeoksijenasyon (HDO) yoluyla hidrokarbon yakıtı üretmektir (Zhang ve ark, 2016; Fisk ve ark, 2009). Zhang ve ark (Zhang ve ark, 2018), yakıt kalitesini yükseltmek için Ni bazlı katalizörler kullanarak lignin türevli fenolik bileşikten aşırı miktarda oksijeni

çıkarmak için HDO işleminde hidrojen kullanmıştır. Fisk ve ark (Fisk ve ark, 2009) biyo–yağın hidro–işlemesi için hidrojen kullanmış ve oksijen içeriğini %41'ten %3'e düşürmüştür. Son on yıldan beri bir ulaşım yakıtı olarak da kullanılmakta olan hidrojen; hızlı yanma hızı, atomizasyona ihtiyaç duymama, yüksek etkili oktan sayısı, ozon oluşturma potansiyeli gibi ulaşım yakıtlarına (benzin, dizel) kıyasla daha olumlu özelliklere sahiptir(Tsujimura ve Suzuki, 2019; Castro ve ark, 2019). Metan ve benzine kıyasla havayla (hacimce %4-75) daha geniş bir alevlenme sınırına sahip olduğu belirtilmiştir (Balat, 2008).

1.3. Biyokütle: Geleceğin Enerji Kaynağı

Yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılan biyokütle, genellikle karbon, hidrojen ve oksijenden türetilen organik maddelerden oluşmaktadır. Bunlar ağaçlar, algler, çimenler, kentsel atıklar, tarımsal atıklar, orman atıkları, evsel atıklar, belediye atıkları ve endüstriyel atıklar gibi çeşitli kaynaklara göre sınıflandırılmaktadır (Wörmeyer ve ark, 2011; Takata ve ark, 2013; Tian ve ark, 2015). Biyokütle, dünya çapındaki enerji talebinin %10-14'üne katkıda bulunmaktadır (Tekin ve ark, 2014). Genellikle organik maddeler ve az miktarda inorganik maddelerin birlikte heterojen bir karışımıdır. Kuru bazda, biyokütle kül içeriğine bağlı olarak yaklaşık %30-40 oksijen, %30-60 karbon ve %5-6 hidrojen içermektedir. Diğer inorganik elementler, biyokütlenin <%1'ini oluşturmaktadır. Genel olarak biyokütle, selüloz, hemiselüloz, lignin ve proteinler, kül ve pektin gibi ekstraktif maddelerden oluşmaktadır (Mtui, 2009; Sánchez, 2009). Biyokütlenin karbonhidrat kısmı selüloz ve hemiselüloz iken karbonhidrat olmayan kısım ligninden oluşur (Tekin ve Karagöz, 2013). Selüloz ($C_6H_{10}O_5$)_n; güçlü molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları ile bir arada tutulan D–glukopiranoz birimlerinin β–1,4 glikozidik bağıyla oluşturulan bol miktarda doğal bir polimerdir (Delmer ve Amor, 1995). Selüloz kristal yapıda olduğundan suda çözünmez ve enzimatik saldırılara karşı dirençlidir. Ancak, suyun subkritik ve

süperkritik koşulları altında hızla ayrışır ve çözünür. Bir hetero-polisakkarit olan hemiselüloz, ksilen ve gulucomannandan oluşan düz zincirli bir iskeletin dallanmasıyla oluşan amorf bir polimerdir (Rowell ve ark, 2005). D-glukopiranoz, D-mannopiranoz, D-galaktopiranoz, D-ksilopiranoz ve L-arabinofuranoz monomerlerinden oluşur ve biyokütlenin %20–40'ını oluşturur. Sırasıyla hidrojen ve kovalent bağ yoluyla selüloz ve lignine bağlanır. Tekdüze olmaması ve yan grupların varlığından dolayı daha az kristallidir. 180°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bir asit veya baz tarafından kolayca hidrolize edilir (Bobleter, 1994). Üçüncü bileşen olan lignin, hidroksil ve metoksi bağlarının eter bağları yoluyla bağlandığı p-hidroksifenil propanoid birimlerinin aromatik bir bileşiğidir (Savage, 2010). Lignin, trans p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkol gibi moleküllerin temel yapı taşlarından oluşur (Bobleter, 1994). Hidrofobiktir ve biyolojik bozulmaya karşı dirençlidir. Selüloz ve hemiselülozdan daha yüksek bir ısı değere sahiptir (Vassilev ve ark, 2012). Biyokütledeki ekstraktifler, inorganik ve organik bileşikler, proteinler, yağ asitleri, fenoller, reçineler ve terpenler dahil olmak üzere diğer heterojen malzemelerden oluşur (Sun ve ark, 2010). Ekstraktlar kuru maddenin %2'sini oluşturur. Ayrıca renk, koku ve dayanıklılığından sorumludur (Rowell ve ark, 2005; Sun ve ark, 2010). Çeşitli polar veya polar olmayan çözücülerle ekstrakte edilebilir (Rowell ve ark, 2005). Biyokütle, yaygın olarak yakıt, enerji ve kimyasal maddelerin kaynağı olarak kullanılmaktadır. Belirli bir enerji dönüştürme teknolojisi için biyokütle seçimi, biyokütlenin doğasına ve bileşimine bağlıdır (McKendry, 2002).

1.4. Hidrotermal Gazlaştırma

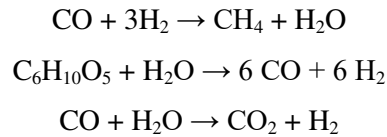
Hidrotermal gazlaştırma, oksidanların yokluğunda 350°C'nin üzerinde bir sıcaklıkta ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak H₂ veya CH₄ açısından zengin bir gaz üreten bir işlemdir (Cherad ve ark, 2016). Farklı hammadde konsantrasyonlarında ve katalizörlerle deney gerçekleştirme avantajı sunarken, sürekli sistem reaksiyon kinetiği çalışmalarına izin verir. Hidrotermal

gazlaştırmanın üç ana türü vardır: sulu faz arıtma, kritiğe yakın bir durumda katalitik gazlaştırma ve süperkritik su gazlaştırma şeklindedir.

Sulu faz arıtma, heterojen bir katalizör (Ortiz ve ark, 2012; De Vlieger ve ark, 2012) varlığında H_2 ve CO_2 üretmek için $\sim 215\text{--}265^\circ\text{C}$ 'de düşük konsantrasyonlarda gerçekleştirilir. Biyokütlenin kritiğe yakın bir durumda katalitik gazlaştırılması $350\text{--}400^\circ\text{C}$ 'de gerçekleşir ve CO'nun CH_4 'e hidrojenasyona uğradığı heterojen bir katalizör varlığında CH_4 ve CO_2 üretilir (Azadi ve ark, 2009; Knezevic ve ark, 2009; Vertes ve ark, 2010). Bu işlem ilk olarak Battelle Memorial Enstitüsünde (Sealock ve Elliott, 1991; Elliott ve Sealock, 1998) bir batch tipi reaktörde gerçekleştirilmiştir. Süperkritik su gazlaştırması (SKSG), katalizörlü/katalizörsüz H_2 ve CO_2 üretmek için $600\text{--}700^\circ\text{C}$ aralığında gerçekleştirilir. Nem içeriği %30'un üzerinde olan biyokütle için SKSG tercih edilir (Yoshida ve ark, 2003). SKSG'da, suyun sıcaklığını 600°C 'ye çıkarmak için yüksek enerji kullanılır ve ürünlerdeki enerji içeriği, bir ısı eşanjöründen geçirilerek kolayca geri kazanılabilir. Isı eşanjörleri, ısı geri kazanımını mümkün kılan yüksek basınçlarda çalışır (Kruse, 2009). Ayrıca süperkritik koşullardaki reaktörler, daha sonra gaz basıncı gerektirmeyen yüksek basınçta çalışır ve bu nedenle sıkıştırılmış ortam, minimum ısı kaybıyla gazlaştırmanın gerçekleşmesine izin verir (Cantero ve ark, 2015; Van Rossum, 2009; Williams ark, 2005). Reaksiyon ara maddelerin reaksiyon ortamında daha fazla çözünmesi, kok ve katran oluşumunu en aza indirmiştir (Kruse, 2009). Proses koşulları ve katalizörün doğası değiştirildiğinde, istenen ürünleri elde etmek mümkündür (Van Rossum, 2009; Bagnoud ve ark, 2014). Hidrotermal gazlaştırma, geleneksel işlemlere göre önemli avantajlara sahiptir. Geleneksel yöntem, tıkanma sorunlarına yol açan kömür/katran gibi safsızlıklara sahip düşük kaliteli sentez gazı üretir. Bu da düşük kaliteli sentez gazının saflaştırılması gerekliliği sebebiyle maliyetleri artıran durum olarak belirtilmiştir (Hasler ve ark, 1999; Kirkels ve ark, 2011). Hidrotermal gazlaştırmadan elde edilen ürünler, az miktarda C_2H_4 ve C_2H_6 ile CO_2 , H_2 , CO ve CH_4 'ü içerir. Düşük sıcaklıklarda selüloz; mannoz ve fruktoza izomerize olan

glikoza hidrolize uğrar (Klingler ve Vogel, 2010). Subkritik sıcaklıklarda, bu şekilde üretilen sakkaritler dehidrasyona uğrayarak furanlar ve furfural bileşiklere dönüşür (Watanabe ve ark, 2005). Bununla birlikte, kritik sıcaklık ve basıncın üzerinde sakkaritler, karboksilik asitler üretmek için serbest radikal reaksiyonu yoluyla hidrasyona uğrarlar (Watanabe ve ark, 2005). Kompleks bir bileşik olan lignin, fenoller, kresoller, siringoller, guaiakoller ve katekoller üretmek üzere hidrolize olan p-kumaril, sinapil veya koniferil alkollerden oluşur. Subkritik koşullarda, bu fenolikler dehidrasyona uğrayarak koka dönüşebilir. Kritik koşulların üzerinde, bu fenolikler aldehitler, alkoller, ketonlar ve karboksilik asitler gibi ara ürünlerin üretilmesi yoluyla gaz oluşturmak üzere bozunur (Güngören ve ark, 2016). Lignin başlangıçta gaz halinde ürünlere dönüştürülen fenol ve formaldehit oluşturmak için hidrolize uğrar (Lundquist, 1976). Diğer yolda, formaldehit ve fenol gibi bileşikler, süperkritik su koşullarında reaktif bölgelerle reaksiyonlar yoluyla reçineler oluşturmak için çapraz bağlanmaya da uğrayabilir. Bu nedenle lignin, yalnızca düşük molekül ağırlıklı yapılar üretmekle kalmaz, aynı zamanda yüksek moleküler ağırlıklı çar veya katran da üretir (Saisu ve ark, 2003). Ürün bileşimi ve verimi, bir dizi tasarım ve işletme parametresinden etkilenir. Anahtar parametreler sıcaklık, basınç, süre, ısıtma hızı, reaktör tipi ve katalizörün yapısı olarak sıralanabilir.

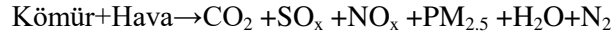
Yüksek sıcaklıklar daha yüksek dönüşüme yol açsa da SKSG'nin enerji verimliliğini azalmaktadır. Bu nedenle, katalizörler yardımıyla daha düşük sıcaklıklarda gazlaştırmanın sağlanması arzu edilir.



Gazlaştırmanın kapsamı, gaz halindeki ürünlerdeki H_2 veya karbonun besleme akımındaki fraksiyonunun bir ölçüsü olan gazlaştırma verimliliği

cinsinden ifade edilir. Sürekli bir reaktörde, gaz verimlerinin, biyokütlenin gazlara tamamen dönüştürülmesinden sonraki reaksiyon süresinden etkilenmediği varsayılır (Williams ve Onwudili, 2005; Lee ve ark, 2002). Batch tipi reaktörlerde, reaksiyon süresinin verim üzerinde önemli bir etkisi vardır (Guo ve ark, 2010). Reaksiyon süresi 30 dakikadan 120 dakikaya çıktığında gaz verimi düşer. Isıtma oranları, batch tipi reaktörlerde verimi de etkiler. Yüksek ısıtma oranları, yüksek gaz verimine sahip olma eğilimindedir (Sinag ve ark, 2004). Başlangıç biyokütle yüzdesi de ürün verimini değiştirir (Guo ve ark, 2007; Lu ve ark, 2007; Lu ve ark, 2006). Biyokütle konsantrasyonu arttıkça, tam gazlaştırma elde etmek için yüksek bir sıcaklık gereklidir (Guo ve ark, 2007). Genel olarak, toplam gaz dönüşümü daha düşük hammadde konsantrasyonları için %92 ila %100 arasında değişir ve %10'un üzerinde %68-80'e düştüğü belirtilmiştir. Ek olarak CH₄ verimi biyokütle konsantrasyonu ile artar ve düşük biyokütle konsantrasyonlarında CO₂ ve H₂ gaz karışımı oluşma eğilimi gösterdiği belirtilmiştir (Lu ve ark, 2007).

Günümüzde kömür, Dünya'da en önemli fosil yakıttır ve önemli bir organik kimyasal hammadde olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Schobert ve ark, 2002). Çin, her yıl dünyadaki kömür tüketiminin yüzde 60'ını oluşturmaktadır. Yeni enerji teknolojilerinde önemli bir ilerleme kaydedilmiş olmasına rağmen, kömür hala Çin'in enerji yapısında en önemli rolü oynamaktadır. Şu anda, kömürün çoğu geleneksel kömürle çalışan enerji santrallerinde doğrudan yakılmakta ve yanan kömürden elde edilen ısı, buhar türbinini çalıştıran yüksek sıcaklık ve basınçlı buhar üretmek için kullanılmaktadır. Aşağıdaki eşitlik , kömürün havadaki yanma sürecinin basitleştirilmiş bir denklemdir (Guo ve ark, 2015). Ancak yanma işlemi sırasında SO_x, NO_x ve CO₂ gibi çok sayıda kirletici gaz açığa çıkmaktadır. Kömür yanmasından kaynaklanan kirletici gazlar, doğal çevreye ve insan sağlığına büyük zararlar vermiştir. Çevrenin korunmasına yönelik artan taleple birlikte, ilgili kirletici emisyon gereksinimlerinin daha katı hale gelmesi kaçınılmazdır (Li ve Fan, 2008).



Günümüzde birçok araştırmacı, kömür–elektrik verimliliğini artırmaya ve kömür yakan santrallerden kaynaklanan çevresel emisyonları azaltmaya odaklanmaktadır. Santralin işletme parametreleri artırılarak kömür–elektrik verimliliği iyileştirilmektedir. Kömür–elektrik verimliliği arttıkça emisyonlar azaltılabilir. Ancak azot oksitler, kükürt oksitler, CO₂ ve ağır metal emisyonları hala oldukça fazladır. Bu nedenle, çok sayıda araştırmacı, aralarında en umut verici teknolojinin kömür gazlaştırma teknolojisi olduğu bazı temiz kömür dönüştürme teknolojilerinin geliştirilmesine dahil olmuştur (Chen ve Xu, 2010). Bildiğimiz gibi, entegre gazlaştırma ile kombine çevrimi (IGCC), kömür gazlaştırmasına dayalı yeni bir kömür kullanım teknolojisidir ve endüstriyel bir ölçeğe yükseltilmiştir (Mansouri ve ark, 2012). IGCC sistemi nispeten temizdir ve kömür–elektrik verimliliği %45'in üzerindedir (Mansouri ve ark, 2012; Xu ve ark, 2012). Yüksek bir gazlaştırma verimi elde etmek için, kömür gazlaştırıcının sıcaklığının genellikle 1000°C'den yüksek ve hatta 1600°C'den fazla olması gerekmektedir, bu da ekipman için daha yüksek gereksinimleri ortaya çıkarmaktadır. Bu nedenle daha fazla enerji tüketimine ve daha yüksek ekonomik maliyete ihtiyaç duyulmaktadır (Guo ve ark, 2015; Minchener, 2005). Konvansiyonel kömür gazlaştırma işlemi sırasında, gazlaştırma ürünlerine çeşitli kirleticiler salınacak ve karıştırılacaktır (Wang ve ark, 2021). Bu nedenle, sistem yatırımını büyük ölçüde artıran IGCC ve diğer konvansiyonel kömür gazlaştırma sistemlerinde bazı karmaşık gaz arıtma ve arıtma cihazlarına ihtiyaç duyulmaktadır (Berstad ve ark, 2014). Kömürün süperkritik su gazlaştırması (SKSG), konuyu ele almak için iyi bir seçenektir. SKSG, 1978 yılında Modell tarafından süperkritik su ortamında kömür, odun, organik katılar ve organik sıvıları gazlaştırmak için önerilmiştir (Mmr, 1978). Geçmişte, SKSG teknolojisi üzerine yapılan araştırmalar temel olarak patates atığı, odun, kanalizasyon çamuru veya bir model bileşik olarak glikoz dahil olmak üzere biyokütlelerin gazlaştırılmasına odaklanılmıştır. Çalışmalarda önemli miktarda

hidrojen verimi elde edilmiştir(Sundarrajan ve ark, 2012). Son yıllarda, kömür prosesinde süperkritik koşulların temiz olması ve hidrojen üretim verimliliğinin yüksek olması nedeniyle daha fazla ilgi görür hale gelmiştir (Fan ve ark, 2019). Süperkritik suda kömürün gazlaştırma reaksiyonu homojen bir reaksiyon olarak kabul edilir, bu da kütle transfer sınırlamalarının olmamasına yol açar ve reaksiyonu daha verimli hale getirir (Kruse ve ark, 2007; Guo ve ark, 2013). Sıcaklık, basınç, katalizör, kalma süresi ve diğer faktörlerin gazlaştırma verimliliği ve gaz bileşimi üzerindeki etkisini araştırmak için kömür teknolojisinin SKSG'si üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Cheng ve ark (Cheng ve ark, 2004), 628-823 K sıcaklık aralığında düşük dereceli kömürün SKSG'si üzerine bir çalışma yürütmüş ve gazlaştırma reaksiyonunu ve gaz ürün içeriğini etkileyen temel faktörün reaksiyon sıcaklığı olduğunu bulmuşlardır. Liu ve ark (Liu ve ark, 2020), reaktör olarak kuvars tüp kullanarak kömürün süperkritik su gazlaştırmasını gerçekleştirmiştir. Sonuçlar, reaksiyon sıcaklığı 650°C'den 850°C'ye yükseldiğinde hidrojen veriminin 0,0085'ten 0.0530 mol/g'ye yükseldiğini göstermiştir. Zhang ve ark (Zhang ve ark, 2010) linyiti hammadde olarak kullanmış ve 10 kg/saat kapasiteli sürekli bir reaktörde reaksiyon sıcaklığı, Ca/C ve O/C mol oranının kömür SKSG'nin gazlaştırma özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. Ca/C oranının artmasıyla hidrojen veriminin arttığını ifade etmiştir. Chen ve ark, kömür ve su bulamacı ile yeni bir entegre süperkritik su gazlaştırması tasarlamıştır (Chen ve ark, 2019). Kömürün entegre süperkritik su gazlaştırmasının nispeten temiz ve verimli bir kömür kullanım teknolojisi olduğunu ortaya çıkarmıştır. Guo'nun grubu yeni bir sürekli akış sistemi tasarlamış (Guo ve ark, 2010) ve çeşitli parametrelerin gazlaştırma verimliliği ve gaz verimi üzerindeki etkisi araştırmıştır. Ağırlıkça %16 konsantrasyona sahip kömür-su bulamacı sürekli olarak gazlaştırılmış ve gazlı ürünlerdeki hidrojen bileşimi %72'ye ulaşmıştır. Güneş enerjili süperkritik su gazlaştırma demonstrasyon tesisi kurmuştur (Guo ve ark, 2015; Chen ve ark, 2010). Son zamanlarda, süperkritik suda kömür gazlaştırmasına ve hidrojen yanması ile yeniden ısıtılan çok kademeli buhar türbinine dayanan yeni bir

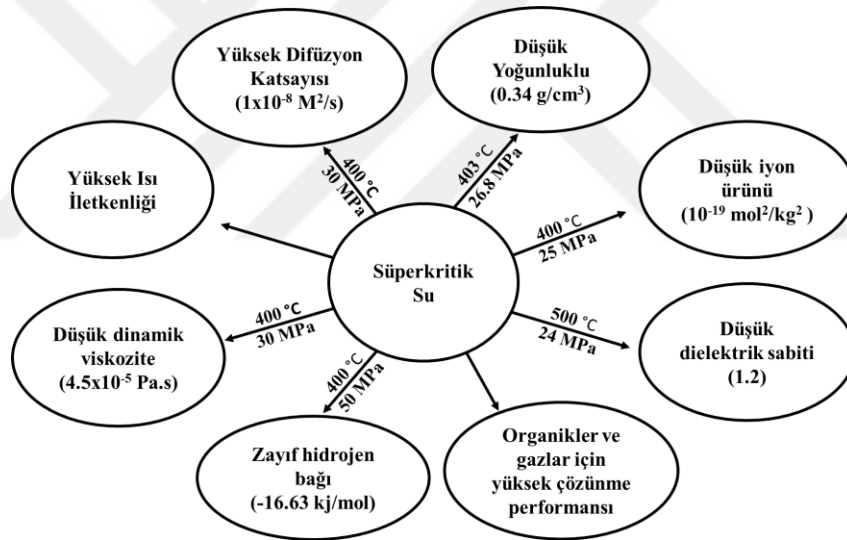
termodinamik çevrimli güç üretim sistemi önerilmiştir (Guo ve ark, 2013). Yapılan çalışmalar, SKSG teknolojisinin büyük ölçekli uygulama olasılığının mümkün olduğunu göstermektedir. Deneysel yöntemin sınırlamaları nedeniyle, SKSG'nin reaksiyon mekanizması ve gaz verimini iyileştirmenin yolu tam olarak anlaşılamamıştır. Bu nedenle, SKSG reaksiyon mekanizması ve optimizasyonu üzerine ayrıntılı çalışma için moleküler dinamikler tanıtılmıştır (Ding ve ark, 2021). Kahverengi kömür pirolizi (Salmon ve ark, 2009) ve süperkritik metanolde (Chen ve ark, 2012) linyit metanolizinin moleküler dinamik simülasyonlarında başarıyla kullanılmıştır. Jian Chen ve ark (Chen ve ark, 2020) ilk olarak SKS' de kömür partikül reaksiyon sürecini simüle etmek için ReaxFF adını verdikleri sistemi kullanmıştır. Gazlaştırma işlemi sırasında karbon yapısının evrimi ve ana ürünlerin ayrıntılı reaksiyon mekanizması elde edilmiştir. Zhang ve ark (Zhang ve ark, 2013), ReaFF'nin birleşik yöntemini kullanarak süperkritik suda kömür gazlaştırmasının moleküler dinamik simülasyonunu gerçekleştirmiştir. SKS ve kömür arasındaki etkilerin, kömür gazlaştırmasının reaksiyon hızını büyük ölçüde arttıran ve hidrojen verimini yükselten verimli bir döngü oluşturduğu bulunmuştur. Şimdiye kadar, kömürün SKSG'si hakkında bazı incelemeler yayınlanmıştır. Li(Li, 2019) linyitin kurutma ve depolimerizasyon teknolojilerini (termal çözünme, piroliz ve süperkritik su gazlaştırma dahil) ayrıntılı olarak gözden geçirmiştir. Yu ve ark., katalizörler, reaksiyon kinetiği ve element dönüşümü dahil olmak üzere, düşük dereceli kömürün süperkritik suda dönüştürülmesine ilişkin çalışmaları gözden geçirerek çalışmalarını gerçekleştirmiştir (Yu ve ark, 2018).

1.5. Süperkritik Suyun Özellikleri

Süperkritik faz, bir maddenin özel bir halidir. Bir maddenin sıcaklığı ve basıncı kritik noktayı aştığında, maddenin bazı özel özellikleri vardır. Süperkritik suyun sıcaklığı ve basıncı 374,2°C ve 22,1 MPa'dan yüksektir. Süperkritik su, standart durumdaki sudan birçok farklı özelliğe sahiptir. Yoğunluk, dielektrik sabiti, iyon ürünü, viskozite, termal iletkenlik, difüzyon katsayısı ve çözünme

performansı, Şekil 1.1'de gösterildiği gibi süperkritik durumda (Weingartner ve Franck, 2005; Broll ve ark, 1999) önemli ölçüde değişir. Örneğin, süperkritik suyun yoğunluğu, buharıkinden açıkça daha yüksek ve sıvı sudan daha düşüktür. Su molekülleri arasındaki hidrojen bağı etkileşimi, sıcaklık ve basıncın artmasıyla zayıflar ve azalır. Hidrojen bağının yaklaşık %70'i süperkritik koşullar altında kopar. Gorbaty ve ark, aşağıdaki eşitlikte gösterildiği gibi, hidrojen bağı derecesini temsil eden deneysel yöntemle ifade ederek süperkritik suyun sıcaklığı ile hidrojen bağının bir korelasyonunu önermiştir. Eşitlik; 280–800 K sıcaklık ve 0,7–1,1 g cm³ yoğunluk aralığında uygulanabilir.

$$\chi = (-8,68 \times 10^{-4})T + 0,851$$

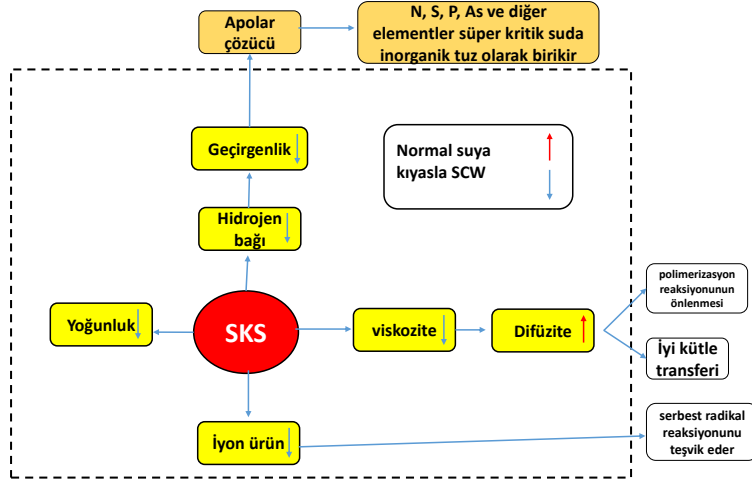


Şekil 1. 1. Süperkritik suyun genel özellikleri (Wei ve ark, 2021)

Hidrojen bağı koptuğunda geçirgenlik azalır ve süperkritik su polar olmayan çözücü haline gelir. Kritik noktaya yakın, suyun geçirgenliği, oda sıcaklığında polar organik materyalin değerine eşdeğer olan yaklaşık 3-20'dir, böylece hafif hidrokarbonlar ve aromatik maddeler içinde çözülebilir. Su kritik noktaya yakın olduğunda, iyonik ürün (K_w) gücü standart duruma göre yaklaşık üç

mertebe daha yüksektir (Weingartner ve Franck, 2005). Örneğin, 400°C ve 50 MPa'da Kw, standart duruma göre 132 kat daha yüksektir. Hidronyum [H⁺] ve hidroksil [OH⁻] iyonlarının katalitik etkisi ile birçok bileşik ekstra katalizör olmadan hidrolize edilebilir. Ancak su sıcaklığı kritik noktayı aştığında sıcaklığın artmasıyla Kw azalır. Normal su ile karşılaştırıldığında daha düşük iyon ürünü nedeniyle, serbest radikal reaksiyonu baskın reaksiyon haline gelir (Broll ve ark, 1999).

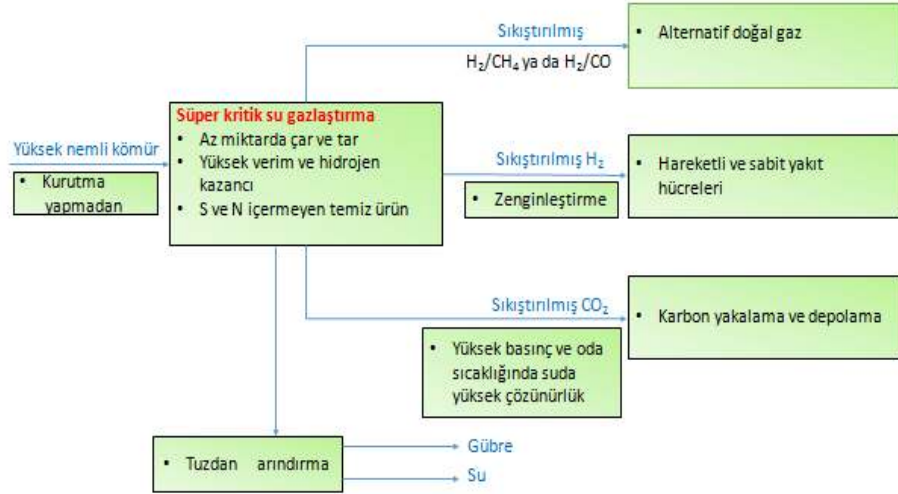
Süperkritik suyun benzersiz özelliklerinden olan süperkritik suyun çözünürlüğü, viskozitesi ve difüzyonu sudan çok farklıdır. Süperkritik suyun çözücü özellikleri organik çözücü gibidir. Bu nedenle süperkritik suda çeşitli gazlar ve organik bileşikler çözülebilir. Bununla birlikte, inorganik tuzların süperkritik sudaki çözünürlüğü ihmal edilebilir düzeydedir. Ayrıca, süperkritik suyun viskozitesi küçüktür. Örneğin, 500°C ve 25 MPa'da süperkritik suyun viskozitesi, sıvı haldeki suyun sadece %5'i kadardır. Değişkenlerin süperkritik su gazlaştırma üzerindeki etkisi Şekil 1.2'de gösterilmektedir. Süperkritik sudaki düşük viskozite ve az sayıda hidrojen bağı, kütle aktarımı için önemli ölçüde faydalıdır, böylece istenen reaksiyon bölgesini elde etmek için reaktanların hızlı ve eşit bir şekilde karıştırılmasına izin verir. Örneğin, süperkritik suyun yüksek yayılımı nedeniyle polimerizasyon reaksiyonu kısıtlanabilir. Düşük iyon ürünü nedeniyle gaz ürünü üretimi için serbest radikal reaksiyonu baskındır. Azot, kükürt ve metaller, çok fazla çevresel emisyonu önleyebilen süperkritik suda inorganik tuzlar olarak birikebilir.



Şekil 1. 2. Değişkenlerin süperkritik su gazlaştırma üzerindeki etkisi(Chen ve ark, 2021)

1.6. Kömürün Süperkritik Su ile Gazlaştırılmasının Avantajları

Süperkritik suda kömür gazlaştırma kömürün verimli ve temiz bir şekilde kullanılması için umut verici bir yol olarak kabul edilmektedir. Geleneksel kömür dönüştürme işlemiyle karşılaştırıldığında, kömürün süperkritik su ile gazlaştırılması, Şekil 1.3'te gösterilen avantajlara sahiptir.



Şekil 1. 3. Kömürün süperkritik su ile gazlaştırılmasının avantajları (Chen ve ark, 2021)

Ayrıntılar aşağıdaki gibidir:

1. Azot, kükürt ve metal elementler, kömürün gazlaştırılması sırasında tuzlar olarak birikebilir (Yakaboğlu ve ark, 2015; Reddy ve ark, 2014; Vostrikov ve ark, 2011). C, H ve O hariç, kömürdeki bileşenlerin çoğu inorganik tuzlar şeklinde bulunur (Basu ve Mettanan, 2009). Yanagida ve ark (Yanagida ve ark, 2008) SKSG altında kükürtün %79'unun sıvı üründe olduğunu ve kükürtün geri kalanının katı fazda olduğunu gözlemlemiştir. Bu nedenle, geleneksel kömür gazlaştırma teknolojisi ile karşılaştırıldığında, kömür SKSG işleminde işleme ve arıtma ünitesi maliyeti daha düşüktür.
2. CO₂ emisyonu azaltılır ve düşük maliyetle depolanabilir. Süperkritik suda, CO₂'nin gazlı ürünlerden ayrılması, sıcaklık ve basınç kontrol edilerek gerçekleştirilebilir, çünkü CO₂ ve gaz ürünlerinin (esas olarak H₂) çözünürlüğü, belirli bir sıcaklık ve basınçta her birinden büyük ölçüde farklıdır (Lin ve ark, 2002). Bu nedenle, çalışma koşullarını değiştirerek çözücü polaritesini ve suyun difüzyonunu kontrol etmek mümkündür.

Sonuç olarak hidrojen, suyun sıcaklığı ve basıncı değiştirilerek kolaylıkla saflaştırılabilir.

3. Hidrojen verimi yüksektir. SKSG işleminde su, bir reaktan ve bir hidrojen donörü görevi görür. Böylece gaz halindeki ürünlerdeki hidrojen kömür ve sudan gelir. Bu nedenle, diğer geleneksel kömür gazlaştırma teknolojileri ile karşılaştırıldığında, SKSG'nin hidrojen üretim verimliliği daha yüksektir (Zhang ve ark, 2018).
4. Kömürün uygulanabilirliği iyidir. Geleneksel kömür gazlaştırma ve yakma işleminde kömür kurutma için büyük miktarda ısı gereklidir ve bu da yüksek bir maliyete yol açar. H_2O , SKSG'nin reaktanlarından biri olduğundan, enerji maliyetli kurutma işleminden kaçınılabilir. Yoshida (Yoshida ve ark, 2003), SKSG'nin toplam verimliliğinin, hammaddelerin nem içeriğindeki artışla çok az değiştiği sonucuna varmıştır. Bu nedenle SKSG, belediye çamuru (Xu ve ark, 2012), kara likör (Sricharoenchaikul, 2009), çöp sızıntı suyu (Wang ve ark, 2011), linyit (Jin ve ark, 2017) ve benzeri gibi yüksek nem içeriğine sahip bazı hammaddeleri verimli bir şekilde arıtmak için kullanılabilir.
5. SKSG işlemi, hammaddelerde bulunan suyun geri dönüştürülmesi için alternatif bir yöntemdir. Geleneksel kömür dönüştürme teknolojisinde kömürün içerdiği su buharlaştırılarak atmosfere verilmektedir. Antal ve ark (Antal ve ark, 2000) çeşitli bitki bazlı biyokütlelerin SKSG'sini gerçekleştirmişlerdir. Sonuçlar, atık suyun temiz olduğunu ve nötr pH değerine sahip neredeyse kokusuz olduğunu ve atık sudaki toplam organik karbonun neredeyse sıfır olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, SKSG sisteminden gelen su verimli bir şekilde geri dönüştürülebilir.
6. Kömürün süperkritik suda hızlı ve tam gazlaştırılması mümkündür. Gaz ve polar olmayan çözücü özelliklerine sahip olan süperkritik suyun organik bileşik ve çoğu gaz ile karışabilir. Böylece süperkritik su reaksiyonları homojen bir ortamda gerçekleştirilir. Süperkritik suda kömür gazlaştırmasını büyük ölçüde destekleyen fazlar arası taşıma sınırlamaları da ortadan kalmış olur.

1.7. Biyokütle Gazlaştırma

Biyokütle gazlaştırma, biyokütlenin ürün gazı olarak adlandırılan ve esas olarak CO, H₂, CO₂ ve CH₄'ün yanı sıra diğer hidrokarbon türlerinden oluşan gaz halinde bir ürüne dönüştürüldüğü başka bir termokimyasal işlemdir. Gazlaştırma işlemi 700 ila 1200°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Biyokütle gazlaştırma işleminde O₂, hava, buhar ve CO₂ gibi gazlaştırma maddeleri veya bunların karışımları kullanılmaktadır. Gazlaştırma maddesi olarak O₂ veya hava kullanıldığında, diğer endotermik reaksiyonlar için ihtiyaç duyulan ısıyı sağlayan kısmi yanma reaksiyonları meydana gelir. Öte yandan, gazlaştırma ajanı olarak buhar kullanıldığında, genel gazlaştırma reaksiyonları endotermiktir, bu nedenle gazlaştırma reaktörüne harici ısı kaynağı gereklidir. Sabit yataklı gazlaştırıcıları (yukarı çekişli ve aşağı çekişli), akışkan yataklı gazlaştırıcıları (kabarcıklı ve dolaşım) ve sürüklenmiş akışlı gazlaştırıcıları içeren farklı gazlaştırma teknolojileri mevcuttur. Son zamanlarda katran içeriğini azaltmayı, üretici gazdaki hidrojen içeriğini artırmayı ve biyokütle gazlaştırmasının enerji verimliliğini artırmayı amaçlayan yeni gazlaştırma teknolojileri rapor edilmiştir (Sikarwar ve ark, 2016; Sansaniwal ve ark, 2017; Watson ve ark, 2018). Bu gazlaştırıcıların açıklamasına ilişkin daha fazla ayrıntı Pang (2016) ve Knoef (2005) çalışmalarında mevcuttur. Bu incelemeler yalnızca yakın zamanda geliştirilen yeni teknolojilere odaklanmaktadır. Yeni ve geliştirilmiş biyokütle gazlaştırma teknolojisinin amacı, üretici gazın, ısı ve enerji üretimi, kimyasallar, saf H₂, doğal gaz sentezi veya sıvı yakıt sentezi gibi daha ileri uygulamalar için arzu edilen bileşime sahip olmasıdır. Farklı uygulamalar farklı gaz bileşimi gerektirebilir, ancak çoğu uygulama için yüksek H₂ içeriği ve yüksek ısıtma değeri arzu edilir. Gazlaştırma ajanı olarak hava ile biyokütle gazlaştırmasında, üretici gaz, hava tarafından taşınan ancak uygun reaksiyonlarda yer almayan N₂ ile seyreltilir. Bu nedenle üretici gazın ısı değeri (4–7 MJ/Nm³) ve N₂'nin ısınması için tüketilen ısı nedeniyle enerji verimliliği de düşüktür. Gazlaştırma ajanı olarak oksijen kullanıldığında, N₂ seyreltme ile ilgili

sorunlar çözülür, ancak oksijen maliyeti yüksektir, bu da ekonomik faydalardan ödün vermektedir.

1.8. Biyokütle ve Kömürün Birlikte Gazlaştırılması

Biyokütle ve kömürle birlikte gazlaştırma şu şekilde tanımlanır: Biyokütle (orman atıkları, tarımsal atıklar, yaşam ve endüstriyel atık sular, belediye katı atıkları, hayvan gübresi vb.) ve kömür (gazlaştırma hammaddesi olarak antrasit, bitümlü kömür, bitümlü kömür, linyit vb.) kullanılmakta ve yanıcı bileşenleri gazlaştırma ajanı ile kısmi oksidasyon reaksiyonu ile sentez gazına dönüştürülmekte ve buradaki mineral madde katı veya sıvı kül/cürufa dönüşmektedir (Mallick ve ark, 2017). Biyokütle ve kömür birlikte gazlaştırmanın kimyasal reaksiyon süreci ko-piroliz ve harmanlanmış kömürle birlikte gazlaştırma (Xu ve ark, 2014) esas olarak iki aşamadan oluşur. Ko-piroliz, tüm birlikte gazlaştırma reaksiyon süreci için temel adımdır (Wu ve ark, 2018). Ko-piroliz aşaması sırasında, biyokütle ve kömür karışımlarındaki organik bileşenler, gaz halinde ürünler (CO , H_2 , CH_4 , CO_2 , vb.), katı kömür ve sıvı katran üreterek sıcaklık arttıkça dönüştürülür. Ko-pirolizin ürün verimleri esas olarak proses parametrelerine dayanır ve ko-piroliz sırasındaki etkileşim, harmanlanmış kömürün fizikokimyasal yapı özellikleri ve reaktivite özellikleri üzerinde doğrudan etkiler göstermektedir. Harmanlanmış kömürle birlikte gazlaştırma, reaksiyon hızı birlikte pirolizden çok daha düşük olduğundan, tüm birlikte gazlaştırma süreci için hız kontrollü adım olarak kabul edilir (Mallick ve ark, 2018).

Birlikte gazlaştırmada yer alan ana brutto-reaksiyonlar arasında oksidasyon reaksiyonu, Boudouard reaksiyonu, buhar gazlaştırması, metanasyon reaksiyonu, su-gaz değişim reaksiyonu, buhar reformu reaksiyonu, CO_2 reform reaksiyonu, vb. yer alır, bunlar arasında oksidasyon reaksiyonu ve Boudouard/buhar gazlaştırması baskın kimyasal reaksiyonlardır (Mallick ve ark, 2017). Çizelge 1.1'de gösterilen reaksiyonlar vasıtasıyla, katı karbonlu malzemeler, farklı gaz halindeki bileşenler

içeren sentez gazına aktarılabilir. Gazlaştırma besleme stoğunun reaktivitesi, kimyasal reaksiyon hızı, dönüşüm oranı ve gaz verimi ile doğrudan ilişkilidir.

Çizelge 1. 1. Kömür biyokütle gazlaştırması sırasında brutto reaksiyonları

Piroliz	
Kömür + Biyokütle → çar + gaz + sıvı	
Oksidasyon reaksiyonu	
Gaz-gaz	Gaz-katı
$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$	$\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}$
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$
Boudouard reaksiyonu	
$\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2 \text{CO}$	
Buhar gazlaştırma	
Ana reaksiyon	İkincil reaksiyon
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
Metanasyon reaksiyonu	
$\text{C} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4$	
Su-gaz değişim reaksiyonu	
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	
Buhar reformlama	
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	
CO₂ reformlama	
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	

1.9. Süperkritik Suda Gazlaştırma

Biyokütle gazlaştırması için reaksiyon ortamı olarak süperkritik su (SKS) kullanmak H_2 ve/veya CH_4 üretimi için artan ilgiyi çekiyor. Bu strateji, Stankiewicz ve Moulijn (Stankiewicz, 2009) tarafından verilen tanıma göre bir süreç yoğunlaştırma yöntemi olarak düşünülmüştür. Sıcaklık ve basınç kritik noktaya ulaştığında (374,2°C, 22,1 MPa) su süperkritik durumdadır. İyonik ürün, yoğunluk, dielektrik sabiti, termal iletkenlik ve viskozite gibi SKS'nin fiziko-kimyasal özellikleri, normal koşullar altında sıvı ve buhar fazlarından önemli ölçüde farklıdır. Örneğin, bir sıvının polaritesini ölçen dielektrik sabiti, normal sıcaklık ve basınç koşullarında su için 80 civarındadır ve kritik noktada 5'e düşer.

Düşük dielektrik sabiti göz önüne alındığında, SKS organik bileşikler için iyi bir çözücüdür, ancak inorganik tuzların çözünürlüğü önemli ölçüde azalır (Loppinet ve ark, 2008; Guo ve ark, 2010; Peterson ve ark, 2008). SKS, sıvı su veya su buharında çözünmeyen ve gazlar ve sıvılarla tam karışabilirliğe sahip bileşikler çözme konusunda benzersiz bir yeteneğe sahiptir. Böylece çok fazlı sistemlerde geleneksel olarak çalışan reaksiyonlar için tek fazlı bir ortam sağlar. Tek fazlı bir reaksiyon ortamının kullanılması, fazlar arasındaki kütle transferleriyle ilgili kinetik sınırlamaların üstesinden gelmeyi mümkün kılar ve geleneksel reaktörlere göre daha hızlı toplam reaksiyonlara yol açar. Ek olarak, işlemdeki sıcaklığı ve/veya akış basıncını değiştirerek suyu reaksiyon ürünlerinden ayırmak mümkündür. SKS'nin bir başka avantajı, katalizör koklaştırmanın sınırlandırılması ve böylece kullanım ömrünün artmasıdır (Guo ve ark, 2010; Savage, 2000). SKS'de gazlaştırmada biyokütlenin yoğun kurutma aşaması gerekli olmadığından umut verici teknolojilerden biridir. Biyokütlenin kimyasal reaktivitesi, düşük transferle ilgili sınırlamalar nedeniyle SKS'de iyileştirildiğinden, yüksek dönüşüm oranları beklenebilir, bu da işlemin sonunda düşük kalıntı miktarları ile sonuçlanır. SKS'de biyokütle gazlaştırmasıyla üretilen ve yüksek basınçta bulunan gaz çoğunlukla H_2 , CO , CO_2 ve CH_4 'ten oluşur (Matsumura, 2005; Savage, 2009). Çalışma koşulları tipik olarak termodinamik dengeye (Savage, 2009) karşılık gelen verimlerle H_2 üretilmesine izin verir. SKS'de biyokütle gazlaştırmanın bir başka avantajı, reaktörde inorganik safsızlıkların tutulmasıdır. NH_3 , SKS'de çözünür, Cl , S ve P gibi elementler inorganik asitleri HCl , H_2SO_4 ve H_3PO_4 'ye dönüşür ve metal katyonları işlemin sonunda sulu fazda kalan tuzlara veya oksitlere dönüştürülür (Peterson ve ark, 2008; Lin ve ark, 2012). SKS'nin çözme özellikleri sayesinde, çözünmeyen inorganik türler sıvı akışından kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Bu özellik, ürün ayırma alanında biyokütlenin hidrotermal işlenmesinin önemli bir avantajıdır (Hodes ve ark, 2004; Marrone ve ark, 2004). Hem reaktif hem katalizör rolü oynayan SKS, biyokütle gazlaştırma kimyasını önemli ölçüde etkiler (Guo ve ark, 2010). Piroliz, hidroliz, buhar reforming, WGS ve metanasyon gibi reaksiyonlar

proses kimyasında önemli bir rol oynar (Calzavara ve ark, 2005). Bazı derinlemesine mekanik veriler, yakın zamanda yapılan birkaç kapsamlı incelemede bulunabilir. Hidrotermal reaksiyonlara uyarlanmış katalizörlerin kullanılması, aktivasyon için gereken enerjiyi azaltırken H_2 seçiciliğini geliştirmeye yardımcı olur. SKS ile biyokütle gazlaştırma için metaller (örn. Ru, Ni, Pt, Pd), metal oksitler (örn. ZrO_2), alkali metaller (NaOH, KOH, K_2CO_3) ve aktif karbonları içeren çalışmalar mevcuttur (Elliott ve ark, 2008). Metalik olmayan katalizörler için yüksek sıcaklıklara (500–750°C) ihtiyaç duyulurken, metalik katalizörler daha düşük sıcaklıklarda (300–600°C) etkilidirler. Heterojen katalizörlerin devre dışı bırakılması, SKS biyokütle gazlaştırmasında büyük bir endişe kaynağıdır. SKS'de inorganiklerin çökmesi nedeniyle, heterojen katalizörler kirlenmeye ve gözenek tıkanmasına neden olurlar. Hidrotermal koşullar altında kükürt türleri ve deaktivasyon mekanizması henüz açıklanmamasına rağmen, katalizörlerin kükürt zehirlenmesi de büyük bir endişe kaynağı olarak tanımlanmıştır. Ayrıca, bazı katalizör destekleri SKS'de bozunacak veya oksitlenecektir. Kimyasal reaksiyon mühendisliği ile ilgili konularla ilgili olarak, SKS gazlaştırmasının zorlu koşulları altında aktif, seçici ve kararlı olan katalizörlerin geliştirilmesiyle birlikte ilgili daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır. SKS'de biyokütle gazlaştırmasının diğer büyük zorlukları proses ile ilgilidir ve birkaç incelemede ele alınmıştır (Andrea, 2009). İşleme için gereken yüksek basınçlar, SKS koşullarında beklenen korozyon olgusuna dayanıklı özel yapı malzemeleri ile birlikte özel reaktör ve ayırıcı tasarımları gerektirir. Tam ölçekli tesisler için gereken sermaye yatırımı, teknolojinin yaygın bir şekilde ticarileştirilmesinin önündeki en büyük engel olmaya devam etmektedir. 22 MPa'nın üzerinde çalışan bir reaktöre biyokütle beslemek, büyük ölçekli uygulamalar için yüksek basınçlı bulamaç pompaları mevcut olduğundan bazı denemeler zorlu bir işlem olabilir. Tuz yönetimi de endişe vericidir ve sürece entegre edilen inorganiklerin etkin bir şekilde uzaklaştırılması sistemi, kirlenme ve korozyon sorunlarını önleyecek şekilde tasarlanmalıdır. Reaktörün ısıtma bölümünün tasarımı, reaksiyon koşullarında suyun entalpisi,

süperkritik su gazlaştırması için gereken ısı, besleme stoğunun ısıtma değeri tarafından sağlanamayacak şekilde olduğundan geliştirilmesi gerekmektedir. Sıcak reaktör çıkışı ile soğuk reaktör beslemesi arasında bir ısı eşanjörü tasarlanmalıdır. Ayrıca, bu ısı transferinin verimliliği, biyokütle besleme stoğuna uygulanan ısı akış yoğunluğunu ve ilgili kimyasal ayrışmayı kontrol ettiği için önemli bir parametredir.

1.10. Yanıt Yüzey Metodu (RSM)

Gazlaştırma işlemini aynı anda etkileyen birçok faktör olduğundan daha doğru sonuçlar elde edebilmek için birlikte değerlendirilmesi gerekir. Birden fazla faktörün farklı seviyelerinin aynı anda araştırılabilmesi gerekmektedir. Yanıt yüzey metodu (RSM), süreçlerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntem olarak tanımlanmaktadır (Montgomery, 2001). Başlangıçta kimya endüstrisinde kullanılmak üzere geliştirilmiş olan RSM, bir performans puanı ile deneysel değişkenler arasındaki fonksiyonel ilişkiyi tanımlayan çoklu regresyon polinom denklemi geliştirmek için birçok nicel değişken hakkında bir kerede veri toplamak için deneysel bir teknik sağlamaktadır. Çok miktarda bilgi sağlar ve yanıt üzerindeki bağımsız değişkenlerin etkileşimini izlemek için az sayıda deney yapıldığından daha ekonomiktir. İstenen bir sonucu elde etmek için optimum koşullar, ekonomik olarak az sayıda deney yapılarak belirlenebilir. Ancak seçilecek yöntem, dar düzey aralıklarında önemli etkiler gösteren faktörlerin değerlendirilmesinde önemlidir. Faktör düzeyi aralıklarının geniş tutulması, süreç üzerindeki etkilerinin yanlış değerlendirilmesine neden olabilir. Bu nedenle, benzer etkilerin meydana gelebileceği sistemlerde, bu parametrelerin seviyelerinin kapsamı bazı ön deneysel prosedürlerle belirlenmelidir. Bir veya daha fazla yanıt değişkeni ile bir dizi nicel parametre arasındaki ilişki, Box–Behnken tasarımı (BBD) olarak adlandırılan bir yanıt yüzey metodu ile incelenebilir (Myers ve Montgomery,2002; Box ve Draper, 1987). İkinci mertebeden model parametrelerinin tahmininde kullanılan,

tamamlanmamış çok faktörlü tasarımlardan çeşitli rotasyonel tasarımlardır. BBD için test noktalarının sayısı, “k” faktör sayısını ve “nc” merkezi deneme sayısını gösteren “ $N = 2k \times (k-1) + nc$ ” denklemi ile belirlenir (Box ve Draper, 1987; Box ve Behnken, 1960; Tükel, 2013). Tüm faktörler için alt ve üst limitler aynı anda değerlendirilmediği için uç değerlerden yetersiz sonuçların çıkması engellenir. BBD, tasarım noktaları nedeniyle daha az deney yapılmasına izin verir. Yanıt yüzeyi metodu (Tükel, 2013; Dil ve ark, 2015; Asfaram ve ark, 2019; Dil ve ark, 2019) ile farklı amaçlar için çeşitli parametreleri araştırmak ve optimize etmek için yürütülen birkaç çalışma vardır. Yöntemin gazlaştırmada kullanımına ilişkin örnekler de literatürde bulunabilir (Meryemoglu ve ark, 2014; Ferreira ve ark, 2007; İnhayat ve ark, 2019; Samiee ve ark, 2018).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kömür gazının keşfi 1600'lü yıllara kadar dayanmaktadır. 1609 yılında Belçikalı bilim insanı Jan Van Helmont, kömürün ısıtılması sonucu gaz oluşumu gerçekleştiğini gözlemlemiştir. 1600'lü yılların sonunda, İngiliz papaz John Clayton kömürden gaz toplama konusunda birtakım deneyler gerçekleştirmiştir. 1792 yılında İskoç bilim insanı William Murdock kömürü havasız ortamda ısıtarak gaz ürünlere dönüştürmüş ve böylece kömür gazının ticari alanda kullanılmasına öncülük etmiştir. Karbonizasyon yolu ile üretilen bu gaza şehir gazı, aydınlatma gazı vb. isimler verilmiştir. 1798 yılları itibarıyla İngiltere'de bu gaz bazı fabrikalar ve imalathanelerde daha sonra 1807 yıllarında ise sokak aydınlatmalarında kullanılmaya başlanmıştır. 1816 yılında Amerika'da ilk kömür gazı şirketi Baltimore Gaz tarafından kurulmuştur. Kekule ve Perkin gibi bilim insanları 1850-1860'lı yıllarda kömürün organik yapısını keşfederek kömür gazının nasıl oluştuğunu ve bileşimini açıklamaya çalışmışlardır 1950'lerde ürün gazı ve su gazı üretimi geliştirilmeye başlanmıştır. Ludwig Mond tarafından 1850'lerde geliştirilen Mond gazı, kok yerine kömürden elde edilen ürün gaz türüdür. Amonyak ve kömür katranı içeren bu gaz, bu değerli bileşikler geri kazanmak için işlenmiştir. Sanayi ölçeğindeki ilk en önemli kömür gazlaştırma prosesi K.W. Siemens tarafından 1860 yılında İngiltere'de tasarlanmıştır(Kural, 1998).

Gazlaştırma teknolojilerinin gelişmesiyle, yavaş bir kinetiğe sahip olan kömür gazlaşma reaksiyonların katalizör yardımıyla iyileştirilme amaçlı araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. Montay ve Marechal, 1867 yılında alkali ve alkali toprak metalleri kullanarak karbon içeren malzemeleri gazlaştırarak patentlemişlerdir. Haynes ve ark. 1973 yılında katalizörlerin kömür gazlaştırma prosesinde kullanımının araştırılmasını önermiş ve gazlaştırma etkinliğinin yüksek sıcaklıkta katalizör kullanımıyla arttırılabileceğini söylemişlerdir.

Yer altındaki kömür damarlarının gazlaştırılması fikri, 1968 yılında, İngiltere'de C.W. Siemenes tarafından ortaya atılmıştır. Bu fikrin ortaya

çıkmasından yaklaşık 20 yıl sonra, Rus bilim adamı D.I. Mendeleev bu konuyla ilgili yaptığı çalışmaları yayınlamıştır. 1912 yılında İngiltere’de W. Ramsey tarafından saha testleri için ön hazırlıklar yapılmış ancak I. Dünya Savaşı’nın başlaması nedeniyle bir sonuca ulaşılamamıştır.

Hidrotermal gazlaştırma kavramı ilk olarak Modell'in grubu tarafından Massachusetts Institute of Technology (MIT) tarafından yayınlanan bir raporda önerilmiştir. Modell ve arkadaşları, glikozun süperkritik su ayrıştırmasını gerçekleştirmiş ve daha sonra bu yeni teknolojiyi süperkritik sudaki tehlikeli organik atıkları test etmek için uygulamışlardır. Modell'in araştırmasını takiben, Pacific Northwest National Laboratory metal katalizörlerin düşük sıcaklıklarda (400°C) uygulanmasını içeren bir teknoloji geliştirmiştir. Daha sonra, Hawaii Üniversitesi'ndeki bir araştırma grubu, karbonlu bir katalizör kullanarak yüksek sıcaklıklara (600°C) dayalı bir teknoloji geliştirmiştir. Bu, Karlsruhe Araştırma Merkezi, Hiroşima Üniversitesi, Michigan Üniversitesi, Leeds Üniversitesi gibi diğer araştırma merkezlerinden ve üniversitelerden bilim adamları ve araştırmacılardan oluşan ekiplere öncülük etmiştir. İlk olarak Friedrich Bergius tarafından 1913 gibi erken bir tarihte önerilen hidrotermal karbonizasyon kavramı, doğal bir kömürleşme tekniğini simüle etmiştir. Süreç daha sonra yakıtların ve kimyasalların üretimi için organiklerin hidrotermal bozunması olarak adlandırılmıştır.

McKee (1983) grafitin su buharı ile reaksiyonunun grup IIA alkali metalleri tarafından güçlü bir şekilde etkilendiği belirtilmiştir. Yine McKee ve Chatterji (1975) tarafından yapılan diğer bir çalışmada lityum, sodyum ve potasyum karbonatlarının grafitin su buharı ile olan reaksiyonları, 700–1100°C sıcaklıklar arasında incelenmiştir. Muhtemel reaksiyonların termodinamik analizi, katalitik mekanizmanın alkali metalin hidroksitinin ara oluşumu ile yükseltgenme–indirgenme döngüsü içerdiğini göstermişlerdir. Bu gelişmelerin ardından alkali ve toprak alkali metallerin tuzlarının kömür gazlaştırmada kullanımının araştırılmasına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Kapteijn ve ark. (1986), grup IA

metal karbonatlarının kömür gazlaştırmadaki katalitik aktivitelerini sırasıyla Cs> Rb> K>Na>Li olacak şekilde belirlemiştir. Kwon ve ark. (1989), linyit çarının katalitik gazlaştırmasını gerçekleştirmiş ve alkali karbonatların gazlaştırmadaki etkinlik sırasını $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Li}_2\text{CO}_3$ şeklinde sıralamıştır. Alkali karbonatlar, özellikle K_2CO_3 günümüzde halen katalitik kömür gazlaştırma proseslerinde kullanılmaktadır.

Alkali ve toprak alkali metallerin dışında da bazı katalizörlerin kömür gazlaştırma üzerindeki etkileri incelenmiştir. Matsumoto (1988), alkali metallerden farklı olarak demiri kömür çarı gazlaştırmada metan seçiciliğini arttırmak için kullanmıştır. Çalışmada demirin metan seçiciliğini arttırdığı ve elde edilen gaz karışımının hidrojen oranının yüksek olduğu rapor edilmiştir. Haga ve Nishiyama (1990), çeşitli kömür örneklerini nikel katalizörü eşliğinde gazlaştırmış ve X-ray analizlerinde hem çar yüzey alanının hem de karbonun kristal yapısının Ni-katalizörlü gazlaştırma ile güçlü bir şekilde değiştiğini gözlemlemişlerdir. Suzuki ve ark. (1988), nadir bulunan $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_3$ bileşiklerini Yallourn kömürünün gazlaştırılmasında kullanmışlardır ve 973-1073 K sıcaklık aralığında bu katalizörlerin gazlaşma etkinliğini arttırdığını gözlemlemişlerdir. Haga ve ark. (1990) Na/Ca, Na/Fe, Ca/Fe ve Na/Ca/Fe gibi bazı bileşik katalizörlerin, bileşenlerin tek toplamından daha yüksek aktivite gösterdiği bulmuştur. Çalışmada, gazlaştırıcı maddenin doğasının, katalitik etkileri değiştirebileceği gözlemlenmiştir. Na/Ca, Ca/Fe, Na/Fe ve ayrıca Na/Ca/Fe katalizörlerin genellikle oksijen içeren gazların kullanımında (buhar, karbondioksit ve ikisinin bir karışımı) daha yüksek etkinlik gösterdiği gözlemlenmiştir.

Timpe ve ark. (1991) tarafından yapılan bir çalışmada K_2CO_3 , demir amonyum sülfat ($\text{H}_8\text{FeN}_2\text{O}_8\text{S}_2$) ve doğal mineraller trona, kireçtaşı ve taconit'in kömürlerin reaktiviteleri üzerindeki katalitik etkisi incelenmiştir. Trona, kireçtaşı ve takonitin kömürün gazlaşma oranlarını 2-10 kat arttırdığı gözlemlenmiştir.

Ohtsuka ve Asami (1995), farklı oranlarda sülfür içeren kömürlerin 873-973 K sıcaklık aralığında gazlaştırılmasında katalizör olarak CaO kullanmışlardır.

%5 oranında kalsiyum içeren katalizörlerin tüm kömürlerin gazlaştırma etkinliğini arttırdığı tespit edilmiştir. Kalsiyum katalizörünün en düşük etkinliği yüksek kükürt oranına sahip kömürlerde gösterdiği ve kalsiyumun bir kısmının kömür gazlaşması sonucu açığa çıkan kükürdü CaS şeklinde tuttuğu tespit edilmiştir.

Wu ve ark. (2002) çar ve uçucu radikal etkileşimlerinin alkali ve toprak alkali metallerin değerlik sayıları ve kömürlerin kömürleşme dereceleri ile ilişkili olduğunu göstermişlerdir. Çalışmanın sonucuna göre değerlikleri “1” olan alkali metallerin çar–uçucu etkileşimlerinde daha etkin olduğunu ortaya koymuştur.

Satrio ve ark. (2007) kalsiyum ve magnezyum oksiti nikel impregne edilmiş alümina ile birlikte kömür gazlaştırma işleminde kullanarak, CO₂ tecridi ile birlikte hidrojen veriminin arttırılmasını amaçlamışlardır. Çalışma sonuçları katalizör/sorbent varlığında, kömürün buharla reaksiyona sokulmasıyla büyük ölçüde H₂'ye dönüştürüldüğünü ve böylece CO₂'nin de izole edilebildiğini göstermiştir. Ayrıca sorbent, sıcaklığı yükseltilerek kolayca geri kazanılabilmüş ve bu da katalizörün ve sorbentin tekrar kullanılmasını mümkün kılmıştır.

Deniz ve ark. (2015) deniz biyokütlesinin hidrotermal gazlaştırmasını, herhangi bir katalizör eklemesi olmadan incelemiştir. Deneyler, 300–600°C sıcaklık aralığında, farklı biyokütle yükleme aralıkları olan 0.04–0.12 (g/mL) 1 saatlik reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, gaz ürünlerin oluşumunun, gazlaştırma verimliliğinin ve üretilen gazların dağılımının biyokütle yüklemesinden ve sıcaklıktan yoğun bir şekilde etkilendiğini göstermiştir. Hidrojen (10,37 mol/kg) ve metan (6,4 mol/kg) verimleri, 0,08 (g/mL) biyokütle yüklemesi kullanılarak 600°C'de elde edilmiştir.

Güngören ve ark. (2015) mannozun hidrotermal gazlaştırılmasını, subkritik ve süperkritik suda 500–700°C ve 20,0–42,5 MPa'da alkali katalizörün (K₂CO₃) yokluğunda ve varlığında 1 saatlik reaksiyon süresiyle araştırmışlar. Çalışma parametrelerinin (sıcaklık ve basınç) ürün dağılımı üzerindeki etkisini potasyum karbonat yokluğunda ve varlığında incelemişlerdir. Gaz halindeki ürün verimleri, Gibbs serbest enerji minimizasyonu ile tahmin edilen teorik denge değerleri ile

karşılaştırmışlardır. Katalizör yokluğunda, hidrojen verimi 700°C ve 20.0 MPa'da 5,82 mol H₂/mol mannoz olarak bulunmuştur. Bu durumda hidrojenin teorik denge verimi deneysel değere çok yakın olan 5,78 mol H₂/mol mannoz olarak bulunmuş ve K₂CO₃ ilavesi hidrojen verimini 10,34 mol H₂/mol mannoz değerine yükseltmiştir. Hidrojen verimi artan sıcaklık ve azalan basınçla artmıştır.

Su ve ark. (2015) model bileşikler olarak %0 ila %100 oranlarında değişen fenol ve alanin karışımı kullanmışlardır. Karışımlar 400°C'de ve 22-26 MPa'da bir 'batch tipi' reaktörde 30 dakikalık kalma süresi ile gazlaştırılmış. Karışımların SKSG'si, ağırlıklı ortalama değerlere kıyasla toplam gaz, H₂ ve CO₂ verimlerini arttırmış. H₂ verimindeki maksimum artışın, ağırlıkça %60 alaninin kullanıldığı koşulda elde edildiği ve H₂ veriminin, ağırlıklı ortalama değer yaklaşık iki katı olduğu raporlanmıştır.

Nanda ve ark. (2015) tarımsal gıda atıklarını, sıcaklığın (400–600°C), biyokütle-su oranının (1:5 ve 1:10) ve reaksiyon süresinin (15-45 dk) etkilerini incelemek için 23–25 MPa basınç aralığında süperkritik suda gazlaştırılmıştır. Hidrojen verimini ve seçiciliğini en üst düzeye çıkarmak için NaOH ve K₂CO₃'ün katalitik etkileri de incelenmiştir. Yüksek sıcaklık (600°C), daha uzun reaksiyon süresi (45 dk) ve daha düşük hammadde konsantrasyonu (1:10 biyokütle-su oranı), daha yüksek hidrojen verimi (0,91 mmol/g) ve toplam gaz verimi (5,5 mmol/g) için optimum koşullar olduğunu belirtmişlerdir.

Seif ve ark. (2016) üç farklı endüstriyel atığın (damıtma tesisi, petrol rafinerisi ve petro-kimya kompleksi) hidrotermal gazlaştırmasını incelemiştir. Üç geçiş metal oksit katalizörünün (MnO₂, CuO ve Co₃O₄) çeşitli oranlarda katalizör yüklemeleriyle (ağırlıkça %20, 40 ve 60) çeşitli sıcaklıklarda (300–375°C) ve reaksiyon sürelerinde (15, 30, 45 dakika) katalitik aktivitesi incelenmiştir. MnO₂ hidrotermal gazlaştırma için zayıf bir katalizör olarak belirlenirken, Co₃O₄ gazlaştırma verimliliği ve H₂ mol fraksiyonunun her iki yönüne göre en iyi seçimdir. Hidrojen üretimi için katalizörlerin katalitik aktivite sırası ile:

Co₃O₄>CuO>MnO₂, 'dir.

Safari ve ark. (2016) buğday samanı, ceviz kabuğu ve badem kabuğu biyokütlelerini 420–440°C, 25 MPa’ ‘Batch tipi’ reaktörde gazlaştırmışlar. Buğday samanı, en yüksek hidrojen gazlaştırma (%23) ve karbon gazlaştırma (%44) verimliliklerini göstermiştir. Reaksiyon süresinin artmasıyla gazlaştırma verimleri artmıştır. Toplam gaz veriminin 30. dakikaya kadar arttığını ve daha sonra sabit kaldığını belirlemişlerdir.

Pan ve ark. (2019) olivin ve Fe₂O₃ karışımlarını kömür ve çam talaşı karışımlarının birlikte gazlaştırılmasında kullanmış ve olivin/Fe₂O₃ karışımlarının katran dönüşümünü artırıcı etkisinin yanı sıra yakma ajanından reformlama sistemine oksijen taşıyan bir oksijen taşıyıcı olarak görev yaptığını tespit etmişlerdir.

Wang ve ark. (2020), süperkritik suda 500–800°C sıcaklıkta, 1–15 dakikalık reaksiyon süresinde ve %1–9 **hammadde konsantrasyonunda** mısır sapı gazlaştırma üzerine deneysel çalışmalar **gerçekleştirmiştir**. Sonuçlar, daha yüksek reaksiyon sıcaklığının, daha uzun reaksiyon süresinin ve daha düşük hammadde konsantrasyonunun, biyokütlenin reaksiyon performansını iyileştirmeye yardımcı olduğunu göstermiştir. 700°C sıcaklıkta, 15 dakikalık reaksiyon süresinde ve %3,0 **biyokütle konsantrasyonunda** %99,0 karbon gazlaştırma verimini elde etmişler.

Su ve ark. (2020) gıda atıklarını çeşitli reaksiyon sürelerinde (20–60 dk) ve sıcaklıklarda (400–450°C) ve farklı gıda katkı maddeleri (NaOH, NaHCO₃ ve NaCl) ile gazlaştırarak bu faktörlerin sentez gazı verimi ve bileşimi üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Sonuçlar, gazlaştırma sıcaklığındaki ve süresindeki artışın gazlaştırma verimliliğini iyileştirdiğini göstermiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Çalışmada Çan linyiti ve sorgum (Greengo) biyokütlesi kullanılmıştır. Çan linyiti ve sorgumun kısa analiz sonuçları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Sorgum biyokütlesi %53,1 selüloz, %14,9 lignin ve %15,4 hemiselüloz içermektedir (Nanda ve ark, 2018). Deneylerde kullanılan kömür 60 mesh, biyokütle ise 140 mesh elekten geçirilerek hazırlanmıştır.

Çizelge 3. 1. Çan linyiti ve sorgum biyokütlesine ait kısa analiz sonuçları

	Sorgum	Çan Linyit
C (ağırlık %, kuru) ^a	39,8	56,3
N (ağırlık %, kuru)	0,8	1,0
H (ağırlık %, kuru)	5,2	3,8
S (ağırlık %, kuru)	—	5,6
O (ağırlık %, kuru)	45,8	10,2
Nem (ağırlık %)	8,1	6,1
Kül (ağırlık %, kuru)	8,4	23,1
Uçucu madde (ağırlık %, kuru)	81,4	37,6
Sabit karbon (ağırlık %, kuru)	18,9	39,3

^a: farktan hesaplandı

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

- Kadmiyum asetat dihidrat [(CH₃COO)₂Cd.2H₂O, ≥98,0% Bernd Kraft]: Gazlaştırma deneylerinde açığa çıkan H₂S gazının sülfür bileşeninin CdS şeklinde çöktürülmesi amacıyla kullanılmıştır.
- Asetik asit (CH₃COOH, ≥99,9% Alfa Aesar): Kadmiyum asetat çözeltisinin pH'ını CdS'ün çökeceği aralıkta tutmak amacıyla kullanılmıştır.
- Diklorometan (CH₂Cl₂, ≥99,9% Merck,): Gazlaştırma deneyleri sonunda toplanan sıvıların organik madde içeriğinin belirlenmesi amacıyla yapılan GC–MS analizleri numunelerini hazırlamak için ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılmıştır.

- Toluen (C_7H_8 , $\geq 99,9\%$ Merck): Gazlaştırma deneylerinde yardımcı çözücü olarak kullanılmıştır.
- Ksilen (C_8H_{10} , $\geq 99,9\%$ Merck): Gazlaştırma deneylerinde yardımcı çözücü olarak kullanılmıştır.
- N-metil-2-pirolidon (C_5H_9NO , $\geq 99,9\%$ Merck): Gazlaştırma deneylerinde yardımcı çözücü olarak kullanılmıştır.
- Formik Asit (CH_2O_2 , $\geq 99,9\%$ Merck): Gazlaştırma deneylerinde yardımcı çözücü olarak kullanılmıştır.
- Metanol (CH_3OH , $\geq 99,9\%$ Merck): Gazlaştırma deneylerinde yardımcı çözücü olarak kullanılmıştır.
- Tetrahidrofuran (C_4H_8O , $\geq 99,9\%$ Merck): Gazlaştırma deneylerinden sonra sistemde kalan katranın çözülmesi ve gazlaştırma sisteminin temizlenmesi amacıyla kullanılmıştır. Gazlaştırma deneylerinde yardımcı çözücü olarak kullanılmıştır.
- Sodyum karbonat (Na_2CO_3 , $\geq 99,9\%$ Merck): Gazlaştırma deneylerinde katalizör olarak kullanılmıştır.
- Sodyum hidroksit ($NaOH$, $\geq 99,9\%$ Merck): Gazlaştırma deneylerinde katalizör olarak kullanılmıştır.
- Potasyum karbonat (K_2CO_3 , $\geq 99,9\%$ Merck): Gazlaştırma deneylerinde katalizör olarak kullanılmıştır.
- Potasyum hidroksit (KOH , $\geq 99,9\%$ Merck): Gazlaştırma deneylerinde katalizör olarak kullanılmıştır.
- Demir (III) oksit (Fe_2O_3 , $\geq 99,9\%$ Alfa Aesar): Gazlaştırma deneylerinde katalizör olarak kullanılmıştır.
- Nikel (II) klörür ($NiCl_2$, $\geq 99,9\%$ Alfa Aesar): Gazlaştırma deneylerinde katalizör olarak kullanılmıştır.
- Potasyum nitrat (KNO_3 , $\geq 99,9\%$ Merck): Gazlaştırma deneylerinde katalizör olarak kullanılmıştır.

- Kalsiyum oksit (CaO , $\geq 97,0\%$ Merck): Gazlaştırma deneylerinde katalizör ve karbon dioksit tutucu olarak kullanılmıştır.
- Ar gazı: GC’de taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır.
- He gazı: GC’de taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır.

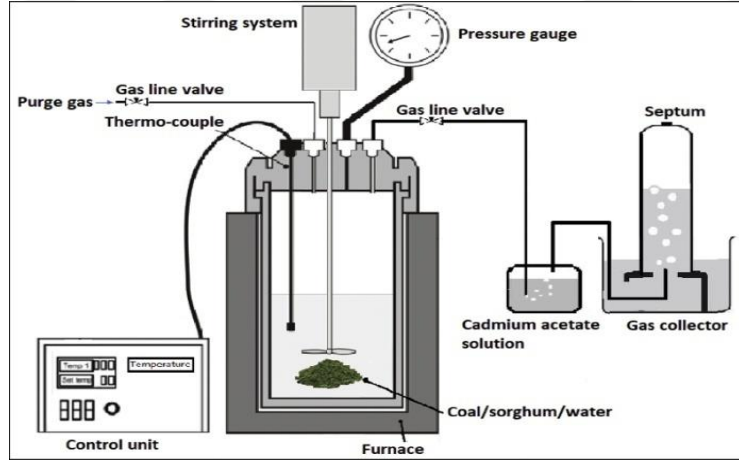
3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

- PARR Model 4575 HP/HT, Parr Instrument Co., Moline, IL, Reaktör
- Köhler marka elektrik sayacı (Enerji tüketimini hesaplamak için kullanılmıştır.)
- Çeşitli ölçülerde paslanmaz çelik borular ve bağlantı elemanları
- Varian 450–GC Gaz kromatografisi cihazı
- Varian Restek Molsieve 5A 1m x 1/8"Ultimetel GC kolonu
- Varian Restek Shincarbon 100/120 Mesh 2m x 1/16" x 1mm GC kolonu
- Fourier Transform Infrared Cihazı (Thermoscientific)
- Thermo Finnigan GC–MS Cihazı
- Gaz toplama büreti (2000 mL, İLDAM)
- IKA Rotary Evaporatör
- Etüv (Binder)
- Manyetik karıştırıcı
- Çeşitli laboratuvar malzemeleri (Beher, ayırma hunisi, reaksiyon balonu, mikropipet, süzgeç kâğıdı vb.)

3.2. Metot

3.2.1. Gazlaştırma Deneyleri

Gazlaştırma deneyleri, manyetik karıştırıcı ve sıcaklık kontrol sistemi ile donatılmış 500 mL hacimli paslanmaz çelik yüksek basınç reaktöründe (PARR Model 4575 HP/HT, Parr Instrument Co., Moline, IL) gerçekleştirildi. Reaktöre saf su, kömür ve/veya biyokütle ilave edilerek kapatıldı. Karışım, 400 rpm'de sürekli karıştırılarak, 8°C dk⁻¹ artış ile 500°C'ye kadar ısıtıldı. Deney süresi, istenen sıcaklığa ulaştıktan sonra başlatıldı. Deneyler 15, 30, 60 ve 90 dakika süre ile gerçekleştirildi. Deney sona erdiğinde reaktör su banyosuna daldırıldı ve oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutuldu. Oluşan gaz ürünlerin bürette toplanmasının ardından reaktörün içeriği sıvı ve katı (çar) ürünlerin ayrılması için süzüldü. Gaz karışımı kadmiyum asetat çözeltisinden geçirilerek H₂S, CdS şeklinde çöktürülerek CdS'ün miktarı gravimetrik olarak tayin edilmiştir. Toplam gaz karışımı bürette toplanarak toplam gaz hacmi ölçülmüştür. Oluşan gaz ürünlerin bileşimi gaz GC ile belirlenmiştir.



Şekil 3. 1. Gazlaştırma sistemi

3.2.2. Gaz ve Sıvı Ürün Analizi

Deney sonunda oluşan gaz hacimler, içi su dolu bürete gönderilerek su ve gazın yer değiştirmesi prensibi ile ölçülmüştür. Ürün gazlarının karakterizasyonları için iki TCD dedektörlü çift kanallı Varian 450 serisi gaz kromatografi cihazı (GC) kullanıldı. Sıvıdaki organik ürünler diklorometan ile ekstrakte edilerek Thermo Finnigan marka gaz kromatografisi/kütle spektrometresi cihazı ile (GC–MS) ile Thermo TR–5MS kılcal kolon (60 mx 0,25mm ID x 0,25 µm) kullanılarak analiz edildi.

Gazlaştırma verimliliği (GE), gaz halindeki ürünlerin karbon dönüşümü (CCG) ve toplam hammadde dönüşümüne (TD) ait birlikte gazlaştırma performanslarını değerlendirmek için aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplandı:

$$GE = \frac{\text{gaz ürününün toplam kütlesi}}{\text{hammadde kütlesi (kuru; külsüz)}} \times 100$$

$$CCG = \frac{\text{gaz ürünlerinin karbon içeriği}}{\text{hammaddenin karbon içeriği}} \times 100$$

$$TD = (\text{reaktöre yüklenen g hammadde (kkb)} - \text{g char}) \times 100$$

3.2.3. Katalizörlü Örneklerin Hazırlanması

Suda çözünmeyen katalizörler ile yapılan deneylerde kömür ve/veya biyokütle karışımlarının kuru külsüz bazda ağırlıklarının (1,0 g) %3'ü kadar metal içeren katalizör eklendikten sonra karıştırılarak kullanılmıştır. Suda çözünen katalizörlerle yapılan deneylerde ise katalizör, kömür ve biyokütle örneklerine ayrı ayrı %3 oranında metal içerecek şekilde impregnasyon yöntemi ile ilave edilerek hazırlanmıştır. İmpregnasyon işleminde %3 (a/a) oranında (0,3g) metal içeren katalizör örnekleri kömür ve biyokütlenin 10,0 gramına (kkb) damla damla eklenmiş ve karışımlar 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra etüvde kurutulmuştur.

3.2.4. Gaz Analizleri

Gaz karışımının kalitatif ve kantitatif analizleri, iki kanallı bir termal elektrik iletkenlik detektörlü Varian-450 gaz kromatografi cihazı ile Varian Restek Molsieve 5A 1m×1/8" kolon ile analiz edilmiştir. H₂ gazı hariç diğer gazların analizi, He taşıyıcı gazının kullanıldığı diğer kanalda, Varian Restek Shincarbon 100/120 mesh, 2m × 1/16 × 1mm kolonda gerçekleştirilmiştir. Kolon fırın sıcaklık programı, 40°C'de 3 dk bekleme, 8°C dk⁻¹ ile 230°C'ye yükselme ve bu sıcaklıkta 5 dk bekleme şeklinde toplam 32 dk'lık sürede gerçekleştirilmiştir. Detektör sıcaklığı 230°C, filaman sıcaklığı ise 300°C'dir. Standart gaz karışımı Elite Gaz Teknolojileri İnş. Tur. San. Tic. LTC. Şti.'den (İstanbul, Türkiye) temin edilmiştir. Gaz standardının içerisinde 1,80±0,04 (%mol) asetilen, 4,0±0,1 (%mol) etilen, 3,9±0,1 (%mol) etan, 4,9±0,1 (%mol) metan, 16,0±0,3 (%mol) karbon monoksit, 22,0±0,4 (%mol) karbondioksit ve 47,4±0,5 (%mol) hidrojen bulunmaktadır.

3.2.5. GC-MS Analizleri

Gazlaşma deneyleri sonrasında oluşan sıvı ürünler bir rezervuar kabında toplanmıştır. Daha sonra bu sıvılar diklorometan çözücüsü ile ekstrakte edilmiş ve organik bileşen içeriğinin belirlenmesi amacıyla Thermo TR-5MS kapiler kolon (60m × 0,25 mm ID × 0,25 µm) kapiler kolonda, Thermo Finnigan GC-MS gaz kromatografisi-kütle spektrometresi cihazında analizleri gerçekleştirilmiştir. GC-MS sıcaklık programı: 40°C'de 5 dakika bekledikten sonra 280°C'ye 5°C dk⁻¹ artışla yükselerek bu sıcaklıkta 10 dk bekleme şekilde oluşturulmuştur. Ürünlerin içerikleri NIST (National Institute of Standards and Technology) kütle spektral kütüphanesi ile belirlenmiştir.

3.2.6. FT-IR Analizleri

Deney sonrası reaktörde kalan katılar kurutulmuş ve FT-IR analizleri Thermo Scientific Nicolet IS10 FT-IR Spectrometer cihazı ile 640-4000 cm⁻¹ tarama aralığında ATR (Attenuated Total Reflectance) tekniği ile yapılmıştır.

3.2.7. Deneysel Tasarım ve Optimizasyon

Kömür/biyokütle karışımının kömür yüzdesi (%), su hacmi (mL) ve ham madde kütlesi (g) deneysel parametrelerinin prosesteki etkilerini değerlendirmek ve bu parametreleri maksimum hidrojen üretimi için optimize etmek için 3 faktörlü ve 3 seviyeli BBD yöntemi kullanıldı. Deneysel verilerin değerlendirilmesi açısından proses yanıtları olarak üretilen toplam gaz hacmi, hidrojen, karbondioksit, karbon monoksit ve metan hacimleri kullanılmıştır. Deneysel değişkenler; karışımın kömür yüzdesi % için "A", su hacmi için "B" ve toplam gazlaşan madde kütlesi için "C" olarak kodlandı. Her bir faktör için düşük, orta ve yüksek seviyeler (–1, 0 ve +1) belirlendi. Bağımsız değişkenlerin deneysel aralık seviyeleri Çizelge 3.2'de verilmektedir. Deneysel tasarım ile belirlenen 15 deney, rastgele bir sıra ile gerçekleştirildi. Deneysel değişkenler ve cevaplar arasındaki matematiksel ilişki aşağıdaki ampirik model ile ifade edilmektedir;

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^N \beta_i \times X_i + \sum_{i=1}^N \beta_{ii} \times X_i^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \beta_{ij} \times X_{ij} \quad (\text{Eşitlik 1})$$

Formüldeki Y; öngörülen yanıt değeri, N; değişken sayısı, X_i ; bağımsız değişkendir, β_0 , β_i , β_{ii} ve β_{ij} ise kesişme terimleri, doğrusal etki, kare etki ve etkileşim etkisidir (Box, 1987).

Çizelge 3. 2. Deneysel aralıklar ve faktörlerin seviyeleri

Değişkenler	Faktör	Aralık ve seviye		
		–1	0	1
Kömür %	A	0	50	100
Su hacmi (mL)	B	0	35	70
Gazlaşan madde kütlesi (g)	C	1	3	5



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın amacı kömür (Çan), biyokütle (sorgum) ve kömür/biyokütle karışımlarının “batch tipi” kapalı reaktörde, ılımlı sıcaklıkta (500°C) hidrotermal yöntemle gazlaştırılması ile yüksek verimle hidrojen eldesine yönelik proses geliştirmektir. Bu amaç doğrultusunda yürütülen çalışmalar ana hatları ile aşağıda özetlenmiştir;

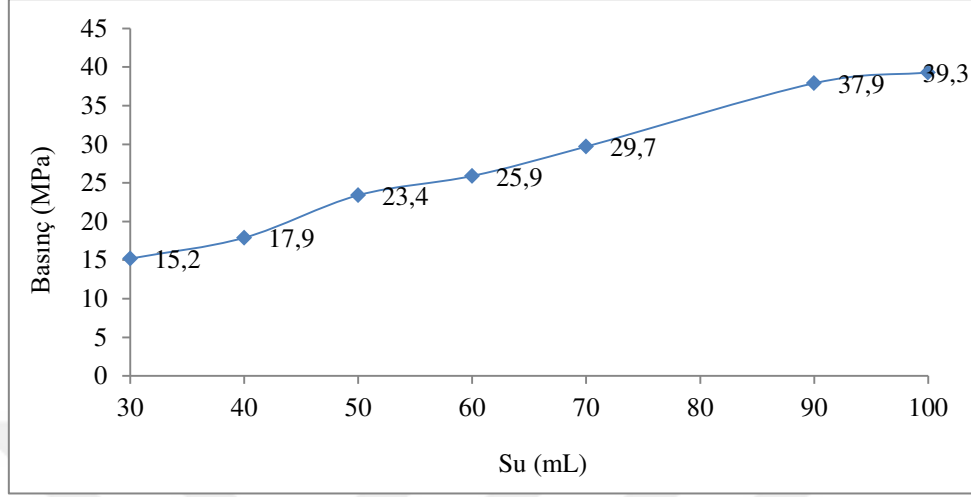
- Hidrotermal gazlaştırma tekniğinin ana bileşeni su olduğu ve deneylerde farklı miktarlarda su kullanıldığı için, reaktöre başlangıçta eklenen su miktarının reaktör basıncına ve hidrotermal gazlaştırma koşullarına etkisinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu nedenle çalışmanın ilk aşamasında, reaktöre farklı miktarlarda su ilavesinden sonra 500°C sıcaklıkta oluşan basınç değerleri ölçülmüş ve su miktarına bağlı olarak kızgın buhar ve süperkritik su koşulları belirlenmiştir.
- Hidrotermal gazlaştırma prosesine etki eden deneysel parametrelerin etki aralıkları istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Birlikte gazlaştırma prosesinde deneysel parametrelerin proses çıktıları üzerindeki bağımsız ve birleşik etkileri, yanıt yüzey yöntemi kullanılarak istatistiksel olarak belirlenmiştir.
- Kömür/biyokütle karışımının birlikte gazlaştırılmasına girdilerin farklı oranının etkisi belirlenmiştir.
- Kömür/biyokütle karışımının birlikte gazlaştırma prosesinde maksimum verimde hidrojen eldesi için en uygun katalizör ve katalizör kombinasyonları belirlenmiştir.
- Kömür ve biyokütlenin hidrotermal yöntemle birlikte gazlaştırılmasındaki sinerjik etliler incelenmiştir. Kömür ve biyokütlenin hidrotermal yöntemle birlikte gazlaştırılmasında kömür/biyokütle oranının gazlaşmaya olan etkileri

incelenerek, maksimum hidrojen veriminin elde edilebildiği optimum kömür/biyokütle karışım oranı belirlenmiştir.

- Farklı katalizörlerin kömür/biyokütle karışımlarının birlikte gazlaştırmasında gazlaşma ve hidrojen verimine etkileri incelenmiştir. Hidrojen verimini arttırmada en etkili olan katalizörler belirlenmiştir.
- CaO tek başına ve diğer katalizörler ile birlikte kullanılarak, CO₂'nin gaz ürünlerden adsorpsiyon yöntemiyle tecridi hedeflenmiştir. Ayrıca hazırlanan katalizör kombinasyonlarının gazlaşma verimine ve gaz ürünlerin kompozisyonlarına etkileri incelenmiştir.
- Hidrotermal gazlaştırma prosesinde su ile birlikte organik yardımcı çözücülerin kullanılmasının gazlaştırma verimi ve hidrojen verimine etkileri incelenmiştir.

4.1. Gazlaştırmaya Etki Eden Faktörlerin Yanıt Yüzey Yöntemi Kullanılarak Değerlendirilmesi

Çalışmanın bu bölümünde gazlaştırma sistemine etki eden deneysel parametrelerin bağımsız ve birbirleri ile olan etkileşimlerinin gazlaştırma performansına etkileri yanıt yüzey yöntemi (Response surface methodology, RSM) kullanılarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Yanıt yüzey yöntemi kullanılmadan önce reaktöre farklı hacimlerde su ilave edilmiş ve başlangıçta reaktöre eklenen su miktarının çalışılan sıcaklıkta (500°C) oluşturduğu basınç değerleri ölçülerek su miktarı ve basınç ilişkisi belirlenmiştir (Şekil 4.1). Şekil 4.1'de görüldüğü üzere, 500°C sıcaklıkta, reaktöre başlangıçta eklenen su hacmi 50,0 mL'den daha fazla olduğunda reaktörde oluşan basınç değeri 23,4 MPa'dır. Bu basınç değeri, 500°C sıcaklıkta reaktör içerisinde süperkritik su koşullarının oluştuğunu göstermektedir. Dolayısıyla bu ortamda gerçekleşecek tepkimeler süperkritik su ortamı ile ilgilidir.



Şekil 4. 1. 500°C sabit sıcaklıkta farklı miktarlarda su varlığında yapılan deneylerde reaktörde oluşan basınç değerleri

Çalışmanın ana hedefi ılımlı sıcaklık koşullarında (500°C) Çan kömürü ve sorgum bitkisinin birlikte gazlaştırılması ile hidrojen zengin gaz eldesi için proses geliştirmeye olduğundan, çalışmanın ilk aşamasında sabit sıcaklıkta gazlaştırma verimine etki eden deneysel değişkenlerin (kömür/sorgum karışımındaki kömür yüzdesi, reaktöre başlangıçta eklenen su hacmi ve gazlaştırmada kullanılan kömür/sorgum karışımının kütlesi) birlikte gazlaştırılma prosesindeki etkileri yanıt yüzey yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. İstatistiksel sonuçlar, varyans analizi (ANOVA) kullanılarak değerlendirilmiştir. Deneysel tasarımda kullanılan değişkenlerin kodları ve seviyeleri, deneysel verilerin kodlanmış ve gerçek değerleri ile yanıtların deneysel sonuçları Çizelge 4.1’de verilmektedir. "A" terimi sorgum/biyokütle karışımındaki kömür yüzdesini, "B" reaktördeki su hacmini ve "C" reaktöre eklenen toplam hammadde miktarını göstermektedir.

Çizelge 4. 1. Deneysel plan ve gözlemlenen cevap değerleri

No	Deneysel plan						Gözlemlenen cevap değerleri					
	F*1	F2	F3				R** 1	R 2	R3	R 4	R 5	R6
	A: Kömür	B: Su	C: Hammadde	A	B	C	Toplam Gaz	Basınç	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
	%	m ³	kg	kg10 ⁻³			m ³ 10 ⁻⁶	MPa	m ³ 10 ⁻⁶	m ³ 10 ⁻⁶	m ³ 10 ⁻⁶	m ³ 10 ⁻⁶
1	0	1	-1	50	70	1	357	28,9	137	31	82	99
2	1	0	1	100	35	5	995	16,5	340	23	310	320
3	-1	0	-1	0	35	1	420	15,8	184	34	75	125
4	1	1	0	100	70	3	620	28,9	200	30	183	205
5	-1	0	1	0	35	5	1740	17,9	542	36	433	727
6	0	-1	1	50	0	5	933	0,6	298	36	287	311
7	0	-1	-1	50	0	1	257	0,6	87	28	60	74
8	0	0	0	50	35	3	767	15,8	235	53	201	276
9	0	1	1	50	70	5	1480	28,9	440	50	409	578
10	0	0	0	50	35	3	775	15,8	240	55	207	272
11	-1	1	0	0	70	3	1320	29,6	456	11	318	520
12	1	-1	0	50	70	5	270	0,6	107	4	87	70
13	1	0	-1	100	35	1	217	15,5	88	14	41	73
14	-1	-1	0	0	0	3	705	0,6	226	59	158	261
15	0	0	0	50	35	3	760	2300	230	51	195	281

*F: Faktör; **R: Cevap (Response)

4.1.1. Deneysel Parametrelerin Basınç, Toplam Gaz Hacmi ve Gaz Ürün Bileşimine Etkisi

Basınç ve sıcaklık değerleri, kapalı sistemlerdeki suyun fiziksel özelliklerini doğrudan etkiledikleri için kömür ve/veya biyokütlenin hidrotermal dönüşüm süreçlerindeki kilit parametrelerdir. Ayrıca reaktöre eklenen hammadde (kömür/biyokütle karışımı) miktarı ve hammadde bileşimi (kömür/biyokütle oranı) gazlaştırma prosesinde ve oluşan gaz ürünlerin kompozisyonlarını önemli derecede etkilemektedir. Çalışmanın bu bölümünde, sabit sıcaklıkta (500°C) reaktöre başlangıçta eklenen su miktarı (mL), kömür biyokütle karışımının kömür oranı (%) ve hammadde miktarının reaktör basıncına ve gazlaştırma sonucu elde edilen toplam gaz hacmine olan etkileri ANOVA analizi ile değerlendirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4. 2. Reaktör basıncı ve toplam gaz hacmi için ANOVA sonuçları

ANOVA sonuçları	Basınç		Toplam gaz hacmi	
	F-değeri	p-değeri	F-değeri	p-değeri
Model	647,29	<0,0001	57,46	0,0002
A-Kömür %	2,61	0,1674	95,57	0,0002
B-Su (mL)	5792,55	<0,0001	57,24	0,0006
C- Hammadde (g)	4,31	0,0926	334,46	<0,0001
AB	0,4255	0,5430	3,10	0,1389
AC	0,9574	0,3728	12,97	0,0155
BC	0,0000	1,0000	8,79	0,0313
A ²	1,99	0,2176	0,3641	0,5726
B ²	20,65	0,0061	2,53	0,1723
C ²	0,6137	0,4688	1,76	0,2422
	R ² değerleri			
R ²	0,9991		0,9904	
Düzeltilmiş R ²	0,9976		0,9732	
Tahmini R ²	0,9863		0,8473	

Regresyon katsayısı değerleri (R^2), verilerin uygun regresyon çizgisine ne kadar yakın olduğunu ve model ile değişken arasındaki ilişkinin gücünü istatistiksel olarak ölçmektedir. 0 ile 1 arasında değerler alan R^2 'nin değeri ne

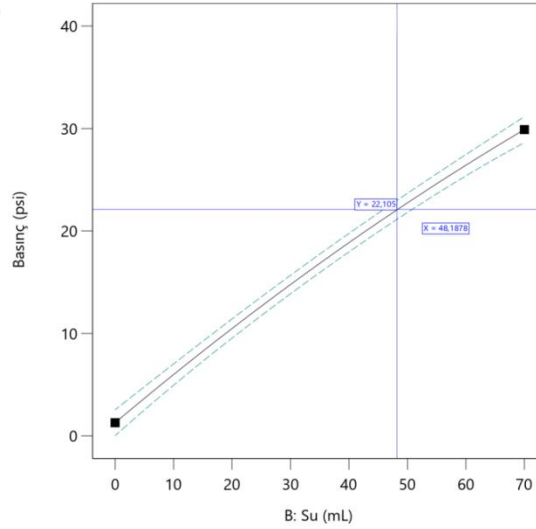
kadar 1'e yaklaşırsa, regresyon modeli gözlemlere o kadar iyi uyar. Düzeltilmiş R^2 ise hedef değişkeni tahmin etmek için kullanılan bağımsız değişkenlerin sayısını hesaba katar. Bunu yaparken, modele yeni değişkenler eklemenin model uyumunu gerçekten artırıp artırmadığı belirlenebilir. Çizelge 4.2'de, ANOVA sonuçları ile R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri de verilmektedir. Basınç için R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri sırasıyla 0,9991 ve 0,9976'dır. Tahmini R^2 değeri ile düzeltilmiş R^2 değerleri arasındaki farkın 0,2'den az olması gerekir. Çizelge 4.2'te tahmini R^2 (0,9863) ile düzeltilmiş R^2 değerinin arasındaki farkın 0,2'den az olması bu değerlerin makul bir uyum içinde olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar önerilen denklemin deneysel parametrelerin gazlaştırma prosesinde reaktörde basıncına etkisini değerlendirmek için uygun olduğu anlamına gelmektedir. Deneysel değişkenlerin sistem basıncına göreceli etkisini tanımlayan deneysel model eşitliği aşağıda gösterilmiştir;

$$Y_1 = 2300,0 - 43,8A + 2062,5B + 56,3C - 25,0AB - 37,5AC - 56,3A^2 - 181,3B^2 + 31,3C^2 \quad (\text{Eşitlik 2})$$

Burada Y_1 , sistem basıncını temsil etmektedir. A, B ve C ise yukarıda tartışıldığı üzere deneysel değişkenleri temsil etmektedir. Deneysel model eşitliğinde değişkenlerin katsayıları birbirleri ile karşılaştırılarak bağımsız değişkenlerin istenen cevabı nasıl etkilediğini anlamak mümkündür. Negatif işaretler eksi yönde etkileri gösterirken, pozitif işaretler sinerjik etkileri gösterir.

Tek yönlü ANOVA testinde F-değeri, "İki popülasyonun ortalamaları arasındaki varyans önemli ölçüde farklı mı?" sorusunun yanıtlamanıza yardımcı olacak bir araçtır. ANOVA testindeki F-değeri aynı zamanda p-değerini de belirler. Büyük bir F değeri, deney sonuçları arasındaki farkın rastgele olmadığı anlamına gelir. ANOVA sonuçlarına göre, F-değeri (647,29) önerilen modelin basınç üzerinde etkisini belirlemede anlamlı olduğunu göstermektedir. 0,100'den büyük p-değerleri model terimlerinin anlamlı olmadığını ve 0,050'den küçük p-

değerleri ise model terimlerinin basıncın üzerindeki etkisinin anlamlı olduğunu göstermektedir. Buna göre B ve B² anlamlı model terimleridir. Göreceli olarak daha yüksek olan F-değeri ve düşük p-değeri nedeniyle su hacmi (B), sistem basıncındaki tek etkili parametre gibi görünmektedir. Ayrıca, “B” model teriminin pozitif katsayısı, su hacminin sistem basıncı üzerindeki arttırıcı etkilerini gösterir. Bu durum reaktördeki su hacminin arttırılmasının daha yüksek basınçlara yol açacağı anlamına gelir. Faktör katsayısının değeri de diğer faktörlerden nispeten yüksektir. Bu da sistem basıncı üzerindeki en etkili parametrenin su hacmi olduğunu gösteren diğer bir göstergedir. Şekil 4.2’de su hacminin bir fonksiyonu olarak sistem basıncının değişimi gösterilmektedir. Şekil 4.2’den, reaktöre başlangıçta eklenen su hacmi yaklaşık 48,2 mL üzerinde olduğunda reaktör içinde 22,12 MPa’lık bir basınç oluşacağı görülmektedir. Bu basınç 500°C sıcaklıkta süperkritik su basıncına karşılık gelmektedir. Bu nedenle 48,2 mL su hacminden daha fazla suyun kullanıldığı deneylerde reaksiyon ortamı süperkritik su ortamı olacaktır.



Şekil 4. 2. Su hacminin bir fonksiyonu olarak sistem basıncı

Süperkritik su koşullarına ulaşıncaya kadar reaktörün sıcaklık ve basınç koşullarının kömür ve biyokütle dönüşüm reaksiyonlarına etkisi şu şekilde açıklanabilir: Reaktör sıcaklığı oda sıcaklığından başlayarak $8^{\circ}\text{C dk}^{-1}$ hızla arttırılarak 500°C 'ye getirilmiştir ve 250°C civarında reaktör basınçları, tüm su hacimleri için 4,0 MPa civarındadır. Bu aşamada reaktörde hidroliz ve biyokütlelenin yavaş hidrotermal karbonizasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi ile "hidro çar" oluşumunun söz konusu olduğu düşünülmektedir. Kritik bölgede suyun iyonlaşma sabiti maksimum değerine yükselir ve bu durum reaksiyon ortamını H^{+} ve OH^{-} iyonları açısından zenginleştirmektedir. Bu nedenle, bu bölgedeki su, yüklü ara ürünlerin yer aldığı asidik ve bazik reaksiyonlar için katalizör olarak görev yapar (Tükel ve ark, 2013). Sıcaklık kritik noktaya ve üstüne yükseldikçe, suyun dielektrik sabiti düşer, su birçok organik bileşikle tamamen karışır hale gelir ve faz sınırları kaybolur. Böylece su, organik bileşiklerin homojen reaksiyonları için mükemmel bir çözücü haline gelir (Myers, 2002). Aynı zamanda, tepkime ara basamakları iyonik mekanizmadan ziyade radikalik mekanizma şekline değişir. Burada reaksiyonlar su molekülünün hemolitik ayrışmasından oluşan hidrojen ve hidroksil radikalleri tarafından başlatılır ve piroliz veya oksidasyon gibi bozunma reaksiyonları gerçekleşir. (Moradi ve ark, 2019).

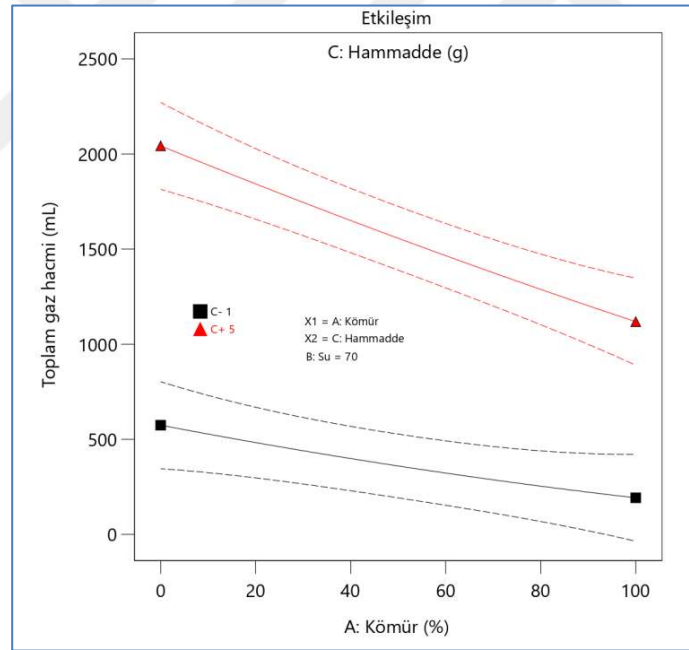
Bağımsız değişkenlerin proses çıktıları üzerindeki birbirlerine bağlı etkilerine etkileşim denir ve etkileşim etkileri üçüncü bir değişkenin bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi etkilediğini gösterir. Bir faktörün cevap değişkeni üzerindeki etkisi seçilen başka bir faktörün seviyesine bağlı olarak değişiyorsa, faktörler arasında etkileşim vardır demektir. Faktörler arasındaki etkileşimler; gazlaşan maddenin kömür yüzdesi ve su hacmi arasındaki etkileşim için "AB"; kömür yüzdesi ve hammadde (kömür/sorgum) kütlesi arasındaki etkileşimler için "AC"; su hacmi ve hammadde kütlesi arasındaki etkileşimler için "BC" olarak kodlanmıştır. ANOVA tablosunda etkileşim terimlerinin p-değerleri 0,05'ten büyük olduğundan, sistem basıncında anlamlı bir etkileşim etkisi gözlenmemiştir.

Deneyssel değişkenlerin toplam gaz hacmi üzerindeki göreceli etkisini tanımlayan deneyssel model denklemi aşağıdaki gibidir;

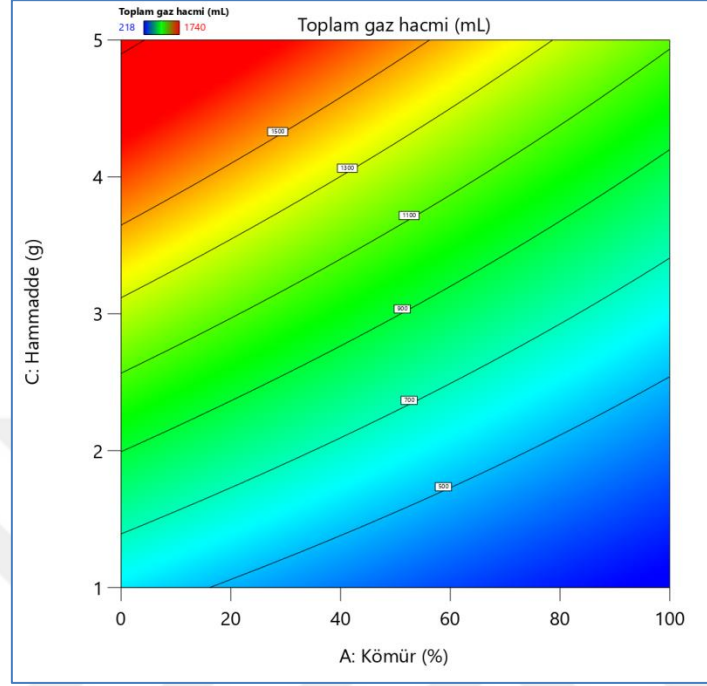
$$Y_2 = 767.5 - 260.3A + 201.5B + 487.0C - 66.3AB - 135.6AC + 111.7BC + 23.7A^2 - 62.4B^2 + 52.0 C^2 \quad (\text{Eşitlik 3})$$

Burada Y_2 , toplam gaz hacmini temsil etmektedir. Toplam gaz hacmi için ANOVA ve R^2 değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri sırasıyla 0,9904 ve 0,9732 olarak hesaplanmıştır. Düzeltilmiş R^2 ile tahmini R^2 (0,8473) makul bir uyum içindedir. Varyans analizi sonuçlarına göre, tüm model için p-değeri 0,0002'dir, buna karşılık gelen F-değeri ise 57,46'dır. Bu değerler, oluşturulan modelin toplam gaz hacmini değerlendirmede anlamlı olduğunu göstermektedir. ANOVA tablosunda p-değerleri 0,05'ten düşük olan A, B, C, AC ve BC değişkenleri toplam gaz oluşumu üzerinde önemli etkiye sahip olan model terimleridir. Kömür/biyokütle karışımının kömür oranı (A), toplam gaz hacmi üzerinde etkili bir parametredir. Eşitlik 3'te A'nın negatif işareti, kömür yüzdesindeki artışın toplam gaz hacminde azalmaya yol açacağını göstermektedir. Kömür/biyokütle karışımının kömür oranının toplam gaz oluşumundaki bağımsız (etkileşim hariç) etkisi Şekil 4.3'te verilmektedir. Toplam gaz hacmi üzerinde anlamlı bir etkisi olan diğer önemli parametre reaktöre eklenen su hacmidir (B). Model terimi B'nin Eşitlik 3'deki pozitif işareti ve su hacminin toplam gaz hacmi üzerindeki bireysel etkisini gösteren tek faktör grafiği, reaktöre eklenen su hacminin artırılmasının gazlaştırmadan elde edilen toplam gaz hacmini arttıracakını göstermektedir. Su hacmi, yukarıda belirtildiği üzere sistem basıncını doğrudan etkiler. Yüksek su hacimlerinde basınç kritik noktanın üzerine çıkar ve su süperkritik davranış sergiler. Hammadde miktarı arttıkça gaz oluşumu da artmaktadır. "C" katsayısının değeri pozitifdir ve diğer faktör katsayılarından nispeten daha yüksektir. Bu gazlaşan madde miktarının toplam gaz verimi üzerindeki diğer parametrelerden nispeten daha etkili olduğunu göstermektedir. AC

model teriminin anlamlı olması, gazlaşan maddenin kömür yüzdesi ile toplam madde miktarı arasındaki etkileşimlerin toplam gaz oluşumunda anlamlı etkilerinin olduğunu belirtmektedir. Eşitlik 3'teki AC model teriminin negatif işareti, hammaddenin kömür yüzdesi ile toplam kütlesi arasındaki bu etkileşimlerin toplam gaz hacmini negatif etkilediğini göstermektedir. Etkileşimler Şekil 4.3'te gösterilmektedir, bu da kömür yüzdesinin etkisinin hammadde kütlesinin daha yüksek seviyelerinde (C+5) daha yüksek olduğunu, daha düşük seviyelerde (C-1) daha az olduğunu göstermektedir. Buna göre yüksek toplam gaz hacmi elde etmek için, düşük konsantrasyonlarda kömür yüzdesi içeren yüksek hammadde kütleleri kullanılmalıdır. Kömür yüzdesi ve hammadde kütlesinin bir fonksiyonu olarak toplam gaz hacminin grafiği Şekil 4.4'e verilmiştir.



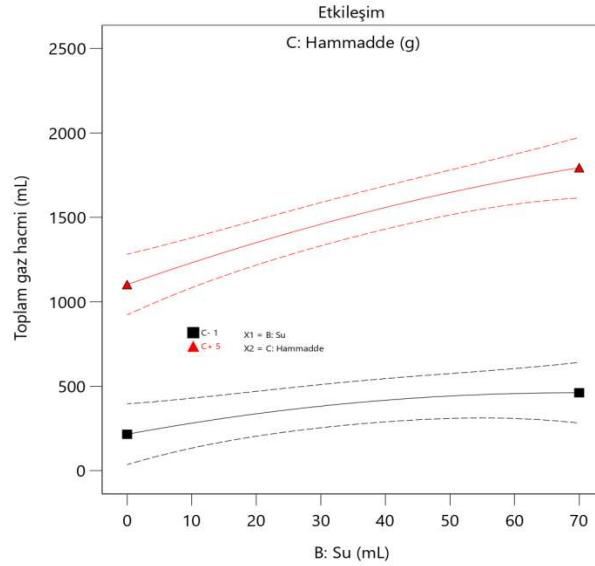
Şekil 4. 3. Kömür yüzdesi ve hammadde kütlesinin toplam gaz hacmi üzerindeki etkisi.



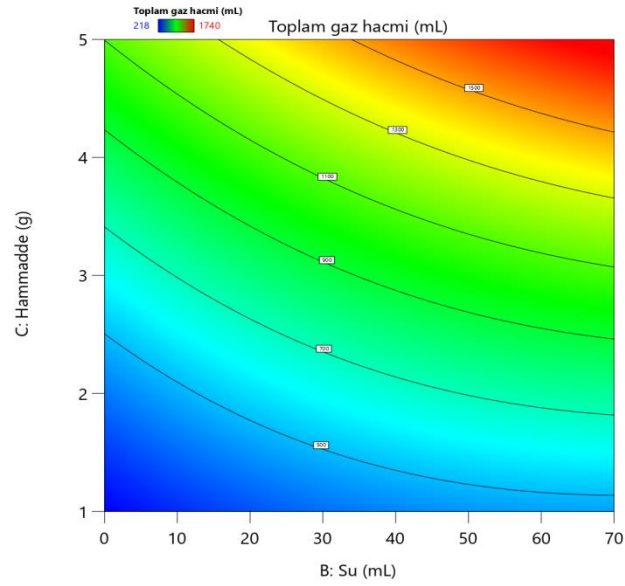
Şekil 4. 4. Kömür yüzdesi ve hammadde kütlesinin bir fonksiyonu olarak toplam gaz hacminin grafiği.

Hem düşük hem de yüksek kömür oranlarında hammadde miktarının artması, toplam gaz hacminde dramatik bir artışa yol açmaktadır. Ancak karışımın kömür içeriği azaldıkça, hammadde miktarındaki artışın neden olduğu toplam gaz hacmindeki artış çok daha fazladır. Bu nedenle, en yüksek toplam gaz hacimleri, daha yüksek miktarlarda hammadde ile birlikte daha düşük kömür yüzdesi seviyelerinde elde edilmektedir. ANOVA'da "B" model terimi anlamlı olduğundan, su hacminin bireysel etkisi de toplam gaz hacmi üzerinde önemli bulunmuştur. Eşitlik 3'teki "B" faktör katsayısının pozitif işareti, su hacminin artırılmasının prosesin toplam gaz veriminde bir artışa neden olacağını göstermektedir. Ayrıca ANOVA analizinde "BC" teriminin önemi, su hacminin toplam gaz hacmi üzerindeki etkisinin hammadde miktarına bağlı olduğunu göstermektedir. Su hacminin ve hammadde miktarının toplam gaz hacmi üzerindeki birleşik etkileri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da gösterilmektedir. Su hacmi ve hammadde kütlesi

arasındaki etkileşimler Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Şekil 4.5 su hacminin yüksek hammadde kütlesi (C+5) seviyelerinde toplam gaz verimi üzerinde daha etkili hale geldiğini göstermektedir. Sonuç olarak su hacminde ve hammadde kütlesinde eşzamanlı artışlarla daha yüksek toplam gaz verimi elde edilebilir. Bu durum şu şekilde açıklanabilir: Su hacmi, yukarıda belirtildiği gibi sistem basıncını doğrudan etkiler. Yüksek su hacimlerinde basınç kritik noktanın üzerine çıkar ve su süperkritik davranış sergiler. Bu durumda su, biyokütlenin karmaşık yapısını oluşturan yüksek moleküler ağırlıklı organik bileşikler çözme ve ortamı homojenleştirmek için iyi bir apolar çözücü gibi davranır. Bu, karbon dönüşüm reaksiyonlarını destekler ve reaksiyon ortamında faz sınırlarının olmaması nedeniyle toplam gaz hacminde önemli bir artışa neden olur. Ayrıca daha yüksek difüzyon hızları hızlı ve eksiksiz reaksiyonlara yol açar.



Şekil 4. 5. Su hacmi ve hammadde kütlesinin toplam gaz hacmi üzerindeki etkileri.



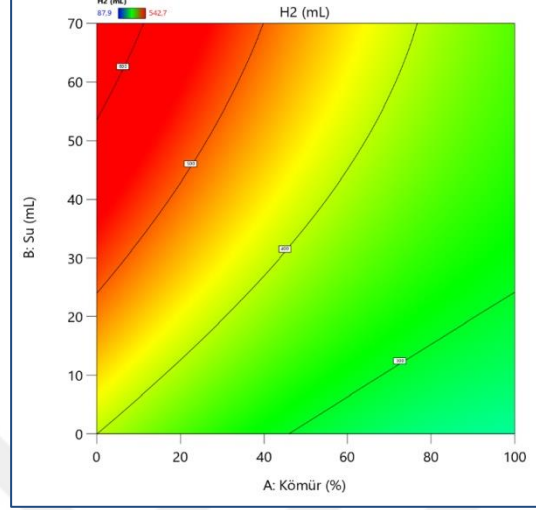
Şekil 4. 6. Su hacmi ve hammadde kütlesinin bir fonksiyonu olarak toplam gaz hacmi.

Hidrotermal gazlaştırma deneylerinden elde edilen gaz ürünler H_2 , CO_2 , CO , CH_4 ve C_2H_4 'ten oluşmaktadır. Farklı proseslerden elde edilen toplam gaz içerisindeki hidrojen gazının mol yüzdeleri %28 ile %42 arasında değişmektedir. Deneylerden elde edilen hidrojen gazı hacimlerinin ANOVA analizi ile ilgili sonuçlar Çizelge 4.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 4. 3. Hidrojen gazı hacmi için ANOVA sonuçları
ANOVA Sonuçları

	Hidrojen hacmi	
	F-değeri	p-değeri
Model	35,81	0,0005
A-kömür %	69,31	0,0004
B-su hacmi (mL)	40,50	0,0014
C-hammadde	192,43	<0,0001
AB	5,78	0,0613
AC	3,48	0,1209
BC	2,64	0,1649
A ²	4,05	0,1003
B ²	1,43	0,2855
C ²	2,45	0,1781
Uyum eksikliği	1,12	0,4985
R ²	0,9847	
Düzeltilmiş R ²	0,9572	
Tahmini R ²	0,7579	

Hidrojen gazı hacmi için oluşturulan istatistiksel model, F-değerinin 35,81 ve p-değerinin 0,0005 olması nedeniyle anlamlıdır. R² ve düzeltilmiş R² değerleri sırasıyla 0,9847 ve 0,9572 olarak hesaplanmıştır. Tahmini R² (0,7579) düzeltilmiş R² ile makul bir uyum içindedir. Bu sonuçlar, önerilen denklemin bağımsız değişkenler ve hidrojen hacmi arasındaki ilişkiyi değerlendirmek için uygun olduğunu göstermektedir. A, B ve C modelin hidrojen gazı hacmi üzerinde etkisi anlamlı olan değişkenleridir (Çizelge 4.3). AB, AC ve BC etkileşimlerinin ise F ve p değerleri göz önünde bulundurulduğunda anlamlı olmadığı tespit edilmiştir. Yani kömür yüzdesi, su hacmi ve hammadde kütlesinin parametrelerinin etkileşimleri hidrojen gazı oluşumunda etkili değildir. Hidrojen gazı hacimleri kömür yüzdesi, su hacmi ve ham madde kütlesinin fonksiyonu olarak Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 7. Kömür yüzdesi ve su hacminin bir fonksiyonu olarak H₂'nin kontur grafiği.

Hidrojen gazı hacmi için türetilen deneysel model eşitliği aşağıdaki gibidir;

$$Y_3 = 235.5 - 84.3A + 64.4B + 140.4C - 34.4AB - 26.7AC + 23.4BC + 29.9A^2 - 17.8B^2 + 23.3C^2 \quad (\text{Eşitlik 4})$$

Burada Y₃ hidrojen hacmini temsil etmektedir. Eşitlik 4'e göre, "A" model terimi 84,3'lük bir negatif değere sahip olduğundan, kömür/sorgum karışımında kömür yüzdesinin artırılması oluşan toplam gaz içerisindeki hidrojen yüzdesini arttırmada negatif etkiye sahip olduğu söylenebilir. Hidrojen üretimi için optimizasyon sonucu, maksimum hidrojen hacmi, kömür/biyokütle karışımındaki kömür yüzdesinin %25,6 olduğu koşullarda elde edilmiştir (Çizelge 4.5). Kömür/biyokütle karışımındaki kömürün bu oranın üzerine çıkarılması proses sonunda oluşan toplam gaz karışımının hidrojen içeriğinde azalmaya neden olduğu gözlenmiştir. Bu durum:

1) Kömürün biyokütleyle nazaran çok daha karmaşık olan yapısı ve kömür gazlaşma reaksiyonlarının endotermik yapısı nedeniyle, geleneksel gazlaştırma sıcaklıklarından nispeten düşük bir sıcaklıkta (500°C) gerçekleştirilen gazlaştırma

işlemlerinde kömür miktarı arttıkça gazlaşmayan madde miktarındaki artış meydana gelmesi,

2) Kömür/biyokütle karışımında biyokütle oranının azalması ile birlikte uçucu madde miktarının azalması sonucu hammaddenin reaktifliğinin azalması gibi nedenlere atfedilmiştir.

Reaktöre başlangıçta eklenen su hacminin de hidrojen üretimi üzerinde etkili olan diğer bir değişken olduğu belirlenmiştir. Eşitlik 4'teki "B" teriminin pozitif değeri, reaktöre eklenen su hacmindeki artışın, gazlaştırmadan elde edilen hidrojen gazı hacminde artışa neden olacağını göstermektedir. Bu durumun nedeni reaktördeki su hacminin artmasıyla beraber reaktör içindeki basıncın artmasına ve böylece suyun kritik basıncın üzerinde süperkritik davranış sergilemesine bağlanmıştır. Biyokütlenin karmaşık polimerik bileşiklerinin daha küçük oligomerlere ve monomerlere hidrolize edilmesi, biyokütleden hidrojen üretiminin ana adımlarından biridir. Süperkritik su, organik bileşikleri çözmede başarılı apolar bir çözücü gibi davrandığından, hidrokarbonların da süperkritik sudaki çözünürlüğü artmaktadır. Polar olmayan organik karbonlar, ortamla tamamen karışarak reaksiyon ortamında sürekli reaksiyona giren oligomerlere depolimerize olurken, karbon dönüşüm reaksiyonları teşvik edilerek tar oluşumu engellenmiş olur. Bu durum hem toplam gaz hem de hidrojen veriminin artmasına neden olur. Ayrıca, reaksiyon ortamı olarak su, aynı zamanda, su-gaz kayma reaksiyonu yoluyla biyokütle ve kömürden hidrojen üretimi için ana reaktiftir. Su-gaz kayma reaksiyonu yoluyla hidrojen oluşumu su gerektirdiğinden, su miktarındaki artış reaksiyonu Le Chatelier ilkesine göre hidrojen oluşumu yönünde destekleyecektir (Kruse, 2009).

Gazlaştırılan kömür/biyokütle karışımının (hammadde) kütlesinin faktör katsayısı diğerlerine göre nispeten daha büyük olduğundan, hidrojen üretimi üzerinde en etkili faktör hammadde kütlesi olarak bulunmuştur. Maksimum hidrojen hacmi, 5,0 g'lık maksimum kömür/biyokütle karışımı miktarı ile üretilmiştir. Şekil 4.7, hidrojen hacminin en yüksek değerlerine ulaşmak için

reaktördeki su hacminin yüksek seviyelerde tutulması (55–70,0 mL) ve kömür/biyokütle karışımının kömür yüzdesinin düşük seviyelerde tutulması gerektiğini göstermektedir (%0–20). Gazlaştırma deneylerinde elde edilen gaz karışımı hidrojenin yanı sıra CO, CO₂ ve CH₄ içermektedir. Bu nedenle proses parametrelerinin bu ürünlerin oluşumuna etkileri de değerlendirilmiştir. CO₂, CO ve CH₄ hacimlerinin deneysel model eşitlikleri aşağıdaki gibidir;

$$Y_4 = 276.8 - 120.4A + 85.8B + 195.7C - 30.9AB - 88.7AC + 60.8BC + 16.7A^2 - 29.2B^2 + 18.3C^2 \quad (\text{Eşitlik 5})$$

$$Y_5 = 53.5 - 8.6A - 0.7B + 5.0C + 18.4AB + 1.8AC + 2.6BC - 18.2A^2 - 8.8B^2 - 8.2C^2 \quad (\text{Eşitlik 6})$$

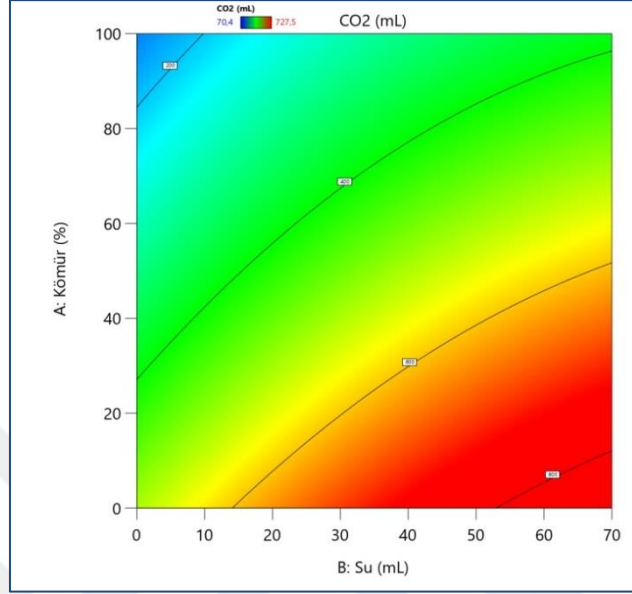
$$Y_6 = 201.5 - 45.3A + 50.1B + 147.5C - 16.0AB - 22.2AC + 24.6BC - 4.6A^2 - 9.9B^2 + 18.3C^2 \quad (\text{Eşitlik 7})$$

Bu eşitliklerde Y₄, Y₅ ve Y₆, sırasıyla gazlaştırma sonucu oluşan CO₂, CO ve CH₄ hacimlerini temsil etmektedir. CO₂, CO ve CH₄ hacimleri için varyans analizi sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4. 4. CO₂, CO ve CH₄ hacimleri için ANOVA sonuçları

Kaynak	CO ₂		CO		CH ₄	
ANOVA sonuçları						
	F-değeri	p-değeri	F-değeri	p-değeri	F-değeri	p-değeri
Model	77,57	<0,0001	8,94	0,0133	46,40	0,0003
A-kömür %	150,70	<0,0001	12,57	0,0165	31,47	0,0025
B-su hacmi	76,56	0,0003	0,0781	0,7910	38,52	0,0016
C-hammadde	398,22	<0,0001	4,31	0,0926	333,75	<0,0001
AB	4,97	0,0762	28,95	0,0030	1,96	0,2207
AC	40,89	0,0014	0,2778	0,6207	3,79	0,1092
BC	19,20	0,0071	0,5686	0,4848	4,64	0,0838
A ²	1,34	0,2992	26,20	0,0037	0,1525	0,7122
B ²	4,09	0,0990	6,08	0,0568	0,6961	0,4421
C ²	1,60	0,2616	5,31	0,0694	2,37	0,1846
Uyum eksikliği	3,16	0,6360	1,8	0,9130	2,13	0,7916
R ² değerleri						
R ²	0,9929		0,9415		0,9882	
Düzeltilmiş R ²	0,9801		0,8361		0,9669	
Tahmini R ²	0,8873		0,7925		0,8147	

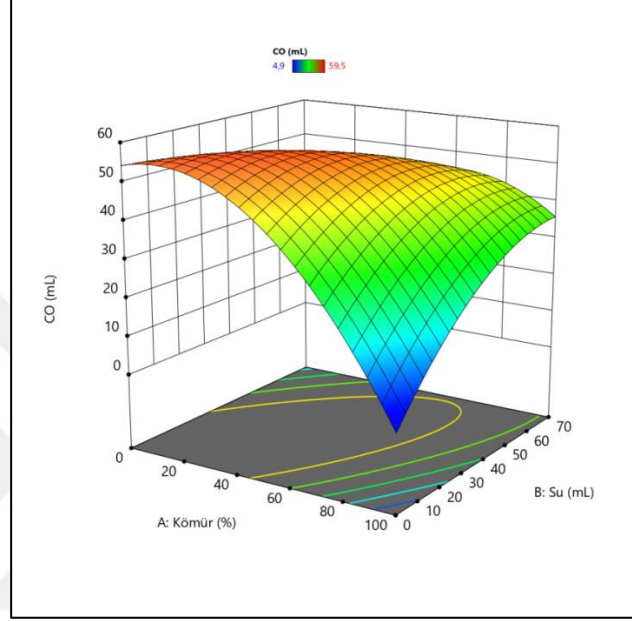
Gazlaşma sonucu ürün gazındaki CO₂ hacmi için türetilen model 77,57 F-değeri ve 0,001'den düşük bir p-değerine sahip olduğundan anlamlıdır. R² ve düzeltilmiş R² değerleri sırasıyla 0,9929 ve 0,9801 olarak hesaplanmıştır. 0,8873 tahmini R² değeri düzeltilmiş R² ile makul bir uyum içindedir. A, B, C, AC ve BC CO₂ oluşumunda etkisi anlamlı olan model terimleridir. Eşitlik 5'te "A" teriminin negatif değeri, kömür yüzdesinin CO₂ üretimi üzerindeki negatif etkilerini göstermektedir, bu da hammadde bileşimindeki kömürün yüzdesi arttıkça CO₂ oluşumunda düşüş olacağını göstermektedir. B ve C faktör katsayıları pozitif olduğu için su hacminin ve ham madde kütlesinin CO₂ oluşumu üzerinde sinerjik etkileri olduğu söylenebilir. Hammadde kütlesi CO₂ üretimi üzerinde en büyük etkiye sahip deneysel parametredir. CO₂'nin kömür yüzdesine ve su hacmine karşı kontur grafiği Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4. 8. Kömür yüzdesi ve su hacminin bir fonksiyonu olarak CO₂ hacmi.

Şekil 4.8’de maksimum CO₂ hacminin, hammaddenin kömür yüzdesinin düşük seviyelerde tutulduğu yüksek su hacmi seviyelerinde elde edildiği görülmektedir. Gazlaştırma sonunda ürün gazının içerdiği CO hacminin değerlendirilmesi için yapılan ANOVA analizi sonuçlarına göre CO hacmi için önerilen model 8,94 F-değeri ve 0,0133 p-değeri ile anlamlı bulunmuştur (Çizelge 4.4). R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri sırasıyla 0,9415 ve 0,8361 olarak hesaplanmıştır. 0,07925’lik tahmini R^2 , 0,980’lik düzeltilmiş R^2 değeri ile makul bir uyum içindedir. Sırasıyla 0,0165 0,0030 p-değerleri ile hammaddenin kömür yüzdesi ve kömür yüzdesi/su hacmi etkileşimleri CO hacminde anlamlı etkileri olan proses parametreleri olarak belirlenmişlerdir. Eşitlik 6’daki negatif “A” katsayısı, hammaddenin kömür yüzdesinin arttırılmasının üretilen gaz karışımlarındaki CO hacimlerini azaltacağını göstermiştir. Bu durum muhtemelen kömür gazlaştırmasının sıcaklık sınırlamalarından kaynaklanmıştır. Hammaddenin kömür içeriği ne kadar yüksek olursa, kömür gazlaştırması için yetersiz sıcaklık nedeniyle gazlaştırma reaksiyonu o kadar az gerçekleşir. AB’nin katsayı değeri

pozitif olduğu için kömür yüzdesi ile su hacmi arasındaki etkileşimlerin CO üretimi üzerinde sinerjik etkileri olduğu bulunmuştur. Su hacminin ve kömür yüzdesinin bir fonksiyonu olarak CO hacmi, Şekil 4.9'de gösterilmektedir.



Şekil 4. 9. Kömür yüzdesi ve su hacminin bir fonksiyonu olarak CO hacminin 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği.

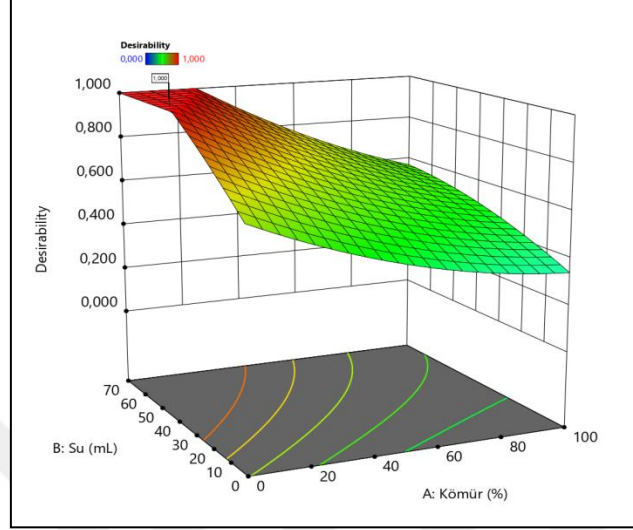
CO oluşumu düşük su hacmi seviyelerinde hammaddenin kömür yüzdesindeki artışlarla azalma eğilimindeyken, daha yüksek seviyelerde artma eğilimindedir. Bu durum su hacmindeki ve hammadde konsantrasyonlarındaki artışla birlikte, biyokütlenin süperkritik su koşullarındaki çözünürlüğünün artması ve dolayısıyla karbon dönüşüm reaksiyonlarını teşvik edilmesine ve daha yüksek miktarda hammaddenin daha yüksek dönüşümler ile sonuçlanmasına bağlanmıştır. Böylece kısmi oksidasyon reaksiyonlarından CO oluşumu artmaktadır.

CH₄ hacmi için varyans analizi ile ilgili sonuçlar, önerilen modelin CH₄ hacmi için 46,40 F değeri ve 0,003 p-değeri ile anlamlı olduğunu göstermiştir (Çizelge 4.4). R² ve düzeltilmiş R² değerleri sırasıyla 0,9892 ve 0,9669 olarak

hesaplanmıştır. 0,8147'lik tahmini R^2 , 0,9669'luk düzeltilmiş R^2 değeri ile makul bir uyum içindedir. F ve p-değerlerine göre A, B ve C; CH_4 hacminde etkili anlamlı model parametreleridir. AB, AC ve BC'nin etkileşim terimlerinin anlamlı olmaması, faktörler arasında herhangi bir etkileşim etkisinin olmadığını göstermektedir. Eşitlik 7'de faktör katsayı değerlerine göre, kömür biyokütle karışımlarının (hammadde) kömür yüzdesinin CH_4 oluşumu üzerinde olumsuz etkisi bulunurken, su hacmi ve hammadde kütleindeki artışların pozitif etkileri olduğu tespit edilmiştir. CH_4 hacmi üzerindeki en büyük etkiye sahip deneysel parametre hammadde kütlesidir. Maksimum CH_4 hacmi, 5,0 g kömür/biyokütle karışımı ile elde edilmiştir.

4.1.2. Proses Değişkenlerinin Maksimum Hidrojen Verimi için Optimizasyonu

İstenilirlik fonksiyonu (desirability) yaklaşımı, çoklu yanıt süreçlerinin optimizasyonu için kullanılır ve bir veya daha fazla yanıtın en iyi değeri için deneysel parametrelerinin optimum ayarları bu yöntemle belirlenebilir. Nümerik optimizasyon yöntemi ile, istenilirlik fonksiyonunu maksimize eden bir nokta bulur. Çalışmanın ana amacı sorgum biyokütlesi ve çan linyitin süperkritik su gazlaştırması ile ılımlı koşullar altında birlikte gazlaştırılmasından yüksek hidrojen üretimi için optimum koşulları belirlemektir. Nümerik optimizasyon, toplam gaz ve hidrojen hacimlerinin maksimize edilmesi için istenen hedef seçilerek gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10, değişkenler için maksimum hidrojen içeriği hacmi hedefi ile seçilen maksimum toplam gaza bağlı olarak 1,0 istenilirlik değeri ile hidrojen hacmi maksimizasyon çalışmasının sonundaki arzu edilebilirlik değerlerini göstermektedir.



Şekil 4. 10. Su hacmi ve kömür yüzdesinin bir fonksiyonu olarak maksimum hidrojen eldesi için istenilirlik fonksiyonunun 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği.

Maksimum hidrojen verimi için optimum koşullar, %25,6 kömür yüzdesi, 68,5 mL su hacmi ve 5,0 g hammadde kütlesi olarak belirlenmiştir. Optimum parametre değerleri validasyon deneyiyle doğrulanmıştır. Bu deneylerdeki verilerin ortalaması, beklenen değerlere %97 yakınlık göstermiştir. Optimizasyon yöntemi ile öngörülen değerler ve gazlaştırma deneylerinin sonuçları deneysel Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Optimum koşullarda elde edilen maksimum değerler aşağıdaki gibidir; toplam gaz hacmi 1630 ± 36 mL; hidrojen hacmi 524 ± 10 mL; CO hacmi 28 ± 1 mL; CH_4 hacmi 421 ± 13 mL, CO_2 hacmi 656 ± 24 mL ve sistem basıncı $29,6 \pm 0,1$ MPa. Optimum koşullarda hidrojen seçiciliği Eşitlik 8 kullanılarak %32,7 olarak hesaplanmıştır. Toplam Çan linyiti yüksek kükürt içeren bir linyittir (%5,6 a/a, kuru bazda). Gazlaştırmadan sonra üretilen H_2S , bir kadmiyum asetat çözeltisinden geçirildi ve CdS olarak çöktürülmüştür. H_2S formunda CdS olarak çöktürülen kükürt yüzdesi ise %35,0 (a/a, kb) olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4. 5. Maksimum hidrojen üretimi için optimize edilmiş işlem parametrelerinin tahmini ve deneysel değerleri

	Deneysel	Tahmini
Kömür (%)	25,6	
Su (mL)	68,5	
Hammadde (g)	5,0	
Toplam gaz (mL)	1630±36	1678±29
Basınç (MPa)	29,6±0,1	29,4±0,1
H ₂ (mL)	524±10	544±21
CO (mL)	28±1	34±2
CH ₄ (mL)	421±13	469±9
CO ₂ (mL)	656±24	725±30
İstenilirlik		1,0

(basınç: 4300 psi; süre: 90 dk)

Hidrojen seçiciliği = $(H_2 \text{ mol}) / (\text{toplam mol } H_2 + CO_2 + CO + CH_4) \times 100$ (Eşitlik 8)

Dönüşüm = $[\text{reaktöre eklenen toplam madde miktarı (kkg)} - \text{çar}] \times 100$ (Eşitlik 9)

Optimum koşullarda yapılan gazlaştırma sonrasında kalan sıvı ürünlerin GC–MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizlerde sıvı ürün içeriğinde fenol (24,1 dk), m–kresol (28,6 dk), p–kresol (30,1 dk), ksilenol (34,4 dk) ve ayrıca indol (42,8 dk) ve naftol (54,7 dk) gibi ürünlere rastlanmıştır. Bu ürünlerin kömür katranı ve lignoselülozik biyokütlenin lignininden kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

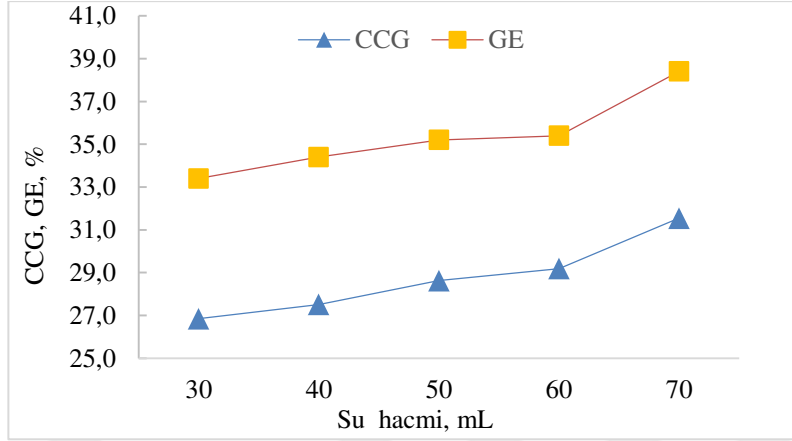
RSM analiz yöntemi ile 500°C sabit sıcaklık ve 90 dakika deney süresinde sınırlı sayıda katalizörsüz ortamda yapılan deneylerle yapılan taramada, başlangıçta reaktöre eklenen su miktarının, kullanılan madde miktarının, kömür/sorgum oranının genel olarak toplam gaz oluşumunu ve oluşan gazın kompozisyonunu etkilediği görülmüştür. Bu nedenle başlangıçta reaktöre eklenen su miktarının etkisini incelemek için denemeler yapılmıştır. Ayrıca kullanılan madde miktarının toplam gaz oluşumuna ve gaz kompozisyonuna etkisi araştırılmıştır. Başlangıçta reaktöre eklenen su miktarının ürün miktarına ve dağılımına etkisi incelenmiştir.

4.2. Reaktöre Eklenen Su Miktarının Gazlaştırmaya Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde, hidrotermal gazlaştırma prosesinde reaktöre eklenen su hacminin kömür/sorgum karışımlarının gazlaşma verimlerine etkileri deneysel olarak araştırılmıştır. Yukarıda gerçekleştirilen istatistiksel çalışmaya ek olarak, her farklı su hacmi için gaz ürünlere dönüşen karbonun yüzdesi, (CCG, carbon conversion efficiency), gazlaşma verimi (GE, gasification efficiency,) elde edilen toplam gaz hacimleri, gaz ürün dağılımları deneysel olarak belirlenmiştir. Deneylerde kömür/biyokütle karışımının kömür içeriği ağırlıkça, optimizasyon çalışmalarında en yüksek hidrojen veriminin elde edildiği %25 (a/a) oranında sabit tutulmuştur. Tüm gazlaştırma deneylerinde üretilen gaz karışımı H_2 , CO , CH_4 ve CO_2 'den oluşmaktadır

4.2.1. Gazlaşma ve Karbon Dönüşüm Verimlerinin Değerlendirilmesi

Farklı su hacimlerinde yapılan gazlaştırma deneyleri için hesaplanan karbon dönüşümü ve gazlaşma etkinliği değerleri Şekil 4.11'de gösterilmektedir. Reaktöre eklenen su hacimleri, hammadde karbonunun gaz ürünlere dönüşüm verimi (CCG) ve gazlaşma verimi (GE) üzerinde oldukça etkili olmuştur ve en yüksek karbon dönüşümü ve gazlaştırma verimi 70,0 mL su kullanılan gazlaştırma deneyinden elde edilmiştir. Artan su hacimlerinde hem karbon dönüşümleri hem de gazlaştırma verimleri artmış ve bu artışın değeri su hacminin 60,0 mL'den 70,0 mL'ye artmasıyla daha keskin olmuştur. Bu durum iki nedenden kaynaklanmaktadır: 1) sistem basıncı (esas olarak reaktöre eklenen ilk su hacmine bağlıdır) ve bu basınca bağlı olarak suyun özellikleridir. Reaktörün ilk su hacmi sistem basıncını doğrudan etkiler. Sadece suyun kullanıldığı kör deneylerde (Bölüm 4.2) sıcaklık–basınç ilişkisi incelenmiş ve reaktöre eklenen su hacmi, 48 mL'den fazla olduğunda, süperkritik su koşullarına ulaşıldığı tespit edilmiştir. Daha yüksek su hacimlerinde (70,0 mL), basınç suyun kritik noktasının üzerine çıkmakta ve su süperkritik su özelliklerine sahip olmaktadır. Süperkritik basınç altındaki suyun özellikleri değişkendir, bu nedenle suyun reaktivitesi polar ve apolar bileşiklerden farklıdır.

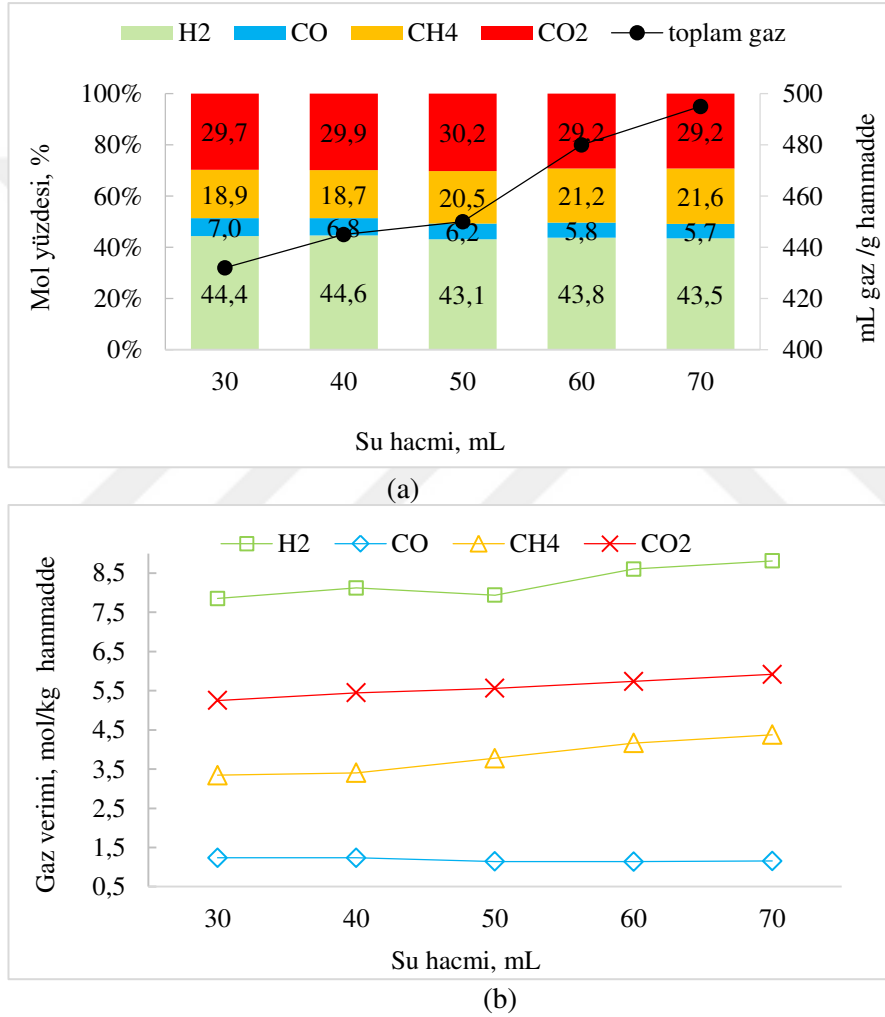


Şekil 4. 11. Kömür/sorgumun birlikte gazlaştırılmasında başlangıçta reaktöre eklenen su hacminin CCG ve GE'ye etkisi (kömür yüzdesi: %25, a/a).

Tüm gazlaştırma deneyleri reaktörün oda sıcaklığından başlanarak 500°C'ye ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu süreç boyunca düşük sıcaklıklarda hidroliz reaksiyonları gerçekleşirken, diğer yandan ara ürünlerin oluşumuna daha zayıf bağların ayrışması eşlik etmektedir. Kritik sıcaklığın (300–360°C) altındaki su H_3O^+ ve OH^- kaynağıdır ve asit veya baz katalizli reaksiyonları destekleyen bir asit veya baz katalizör gibi davranır. Bu durum yüksek hidronyum ve hidroksil iyon konsantrasyonlarında hidroliz reaksiyonlarının katalizlenmesi ve elde edilen polisakkaritlerin/oligosakkaritlerin ortalama moleküler kütlelerinin azalmasına neden ve monosakkaritlerin ve diğer çözünür ürünlerin miktarında artışa neden olmaktadır. Süperkritik su koşullarının sağlandığı sıcaklık (380–600°C) ve 22,1 MPa basıncın üzerinde, radikal $H^\bullet$ ve $OH^\bullet$ çiftleri oluşur (Ge ve ark, 2014; Weingartner ve Franck, 2005). Hidrojen radikalleri “hidrokraking” için oldukça reaktiftir ve küçük ara ürünlerin yeniden polimerizasyonunu önleyerek gazlaştırma verimini artırır. 70,0 mL su ile yapılan gazlaştırmada, reaktördeki basınç, 500°C'de (29,7 MPa) kritik basıncın üzerindedir ve bu koşullarda kömürün karmaşık organik bileşenleri süperkritik su ortamında çözünür hale gelmiştir. Bu durum çözünen makromoleküllerin gazlaşma tepkimelerine girmelerini kolaylaştırmaktadır. Böylece su miktarının artması gazlaşma veriminin artmasına neden olmuştur.

4.2.2. Farklı Su Miktarlarında Gaz Ürün Dağılımları ve Hidrojen Verimi

Farklı su miktarlarında yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen toplam gaz hacimleri, gaz ürün dağılımları ve ürün gazlarının yüzde bileşimleri gaz verimleri (mol gaz/kg hammadde) Şekil 4.12'de gösterilmiştir



Şekil 4. 12. Başlangıçta reaktöre eklenen su hacminin kömür/sorgumun birlikte gazlaştırılması üzerindeki etkisi

a) bileşenlerin mol yüzdeleri ve gram hammadde başına üretilen gaz hacimleri
b) bileşenlerin verimleri (kömür yüzdesi: ağırlıkça %25).

Katalizör kullanılmayan tüm gazlaştırma deneylerinde, ürün gazlarının ana bileşeni, her deney için $43,5 \pm 1,0$ ila $44,5 \pm 1,0$ arasında değişen oranlarda hidrojendir. Hidrojenden sonra en yüksek orana sahip gazlar sırasıyla CO_2 ($29,2 - 30,2 \pm 1,1$) ve CH_4 ($18,9 - 21,6 \pm 1,5$) iken, CO oranları $5,7 - 7,0 \pm 1,3$ arasındadır. Katalizör kullanılmayan deneylerde, su hacimlerinin arttırılması, ürün gazındaki CO_2 oranları üzerinde önemli bir etkiye sahip değildir, ancak CH_4 oranlarında yaklaşık $2,5$ 'lik bir artış gözlemlenmiştir. Öte yandan, CO yüzdesinde de $7,0 \pm 1,0$ 'dan $5,7 \pm 1,0$ 'ye bir düşüş gözlemlenmiştir. Şekil 4.12 (a)'daki doğru, farklı su hacimleri ile yapılan deneylerde elde edilen toplam gaz hacimlerini (mL/g hammadde) göstermektedir. Şekil 4.12 (b)'de ise toplam gaz içindeki ürün yüzdeleri ve toplam gaz hacimleri dikkate alınarak hesaplanan gaz verimleri (mol gaz/kg hammadde) verilmektedir. Şekil 4.12'den, artan su hacimleri ile hidrojen veriminin arttığı ve en yüksek hidrojen verimine ($8,8 \pm 0,1$ mol H_2 /kg hammadde) 70,0 mL su ile ulaşıldığı görülmektedir. 30,0 mL su kullanıldığında %75 olarak hesaplanan toplam hammadde dönüşümü 70,0 mL su ile %90 olarak belirlenmiştir. Gazlaştırma deneylerinden sonra kalan katının elementel analiz sonuçlarında, katının %16'sının karbon olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre hammadde materyalindeki karbonun %31'i gaz ürünlere dönüştürülmüş, %16'sı gazlaşmadan kalmış ve kalan %52'si de sıvı ürünlere dönüşmüştür. Su miktarının artması ile birlikte hidrojen veriminde gözlenen artış şu şekilde açıklanabilir: Kömür ve biyokütle, karmaşık polimerik bileşenlere sahiptir ve gazlaşma yoluyla hidrojen üretiminin temel basamaklardan biri, hidroliz sırasında büyük polimerik yapıların küçük oligomerlere ve monomerlere dönüştürülmesidir. Sıvı su ile süperkritik su birbirinden oldukça farklı karakterlere sahiptir. Daha önce açıklandığı üzere, süperkritik suyun polar olmayan çözücü davranışı nedeniyle, polar olmayan organik karbonlar süperkritik su ile kolayca çözülebilir ve daha küçük monomer ve oligomerlerine depolimerize olur ve bu durum karbon dönüşüm reaksiyonlarını teşvik eder. Böylece katran oluşumu engellenir ve toplam gaz hacmi ile birlikte hidrojen verimi de artar. Diğer bir taraftan, gazlaştırma yolu ile hidrojen üretimi büyük ölçüde su-gaz değişim

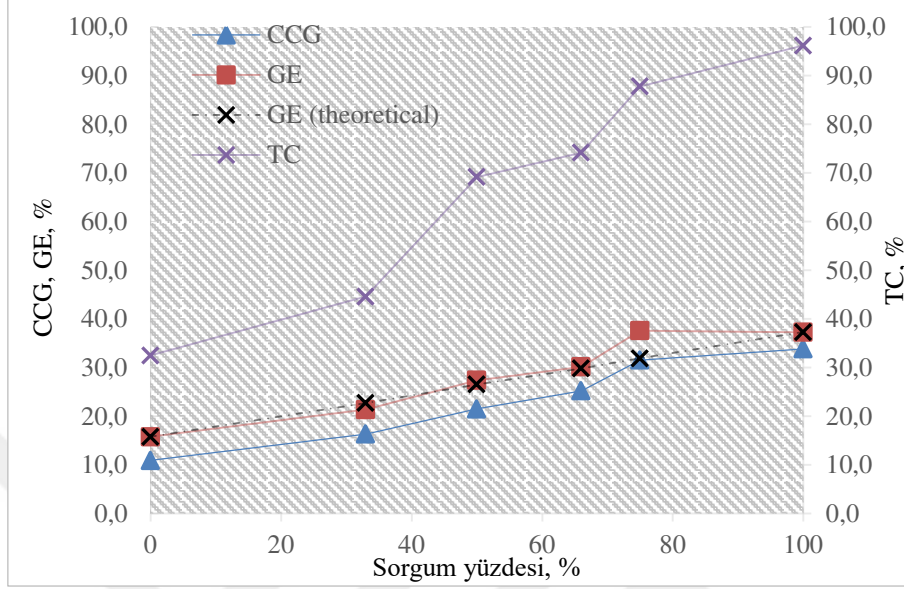
reaksiyonu ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) üzerinden gerçekleşir. Reaksiyona bağlı olarak, reaksiyon ortamındaki su hacmi arttırıldığında, Le Chatelier ilkesine göre hidrojen verimi de artar (Cao ve ark, 2015).

4.3. Kömür ve Sorgum Oranının Birlikte Gazlaştırmaya Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde kömür ve biyokütle çeşitli oranlarda karıştırılarak süperkritik su koşullarında birlikte gazlaştırılmıştır ve farklı karışım oranlarında elde edilen toplam gaz hacmi, gazlaşma verimi (GE), karbon dönüşüm verimi (CCG), hidrojen verimi ve gaz ürün dağılımları incelenmiştir. Biyokütle, proteinler, selülozlar, hemiselülozlar ve ligninler gibi büyük miktarlarda karmaşık makromoleküler maddeler içermektedir. Bu makromoleküllerin içi, kovalent bağlar, moleküller arası köprüler ve van der Waals kuvvetlerinden oluşan karmaşık bir ağıdır. Sorgumun yapısında bulunan metaller kömürün gazlaştırılmasında katalizör görevi görmektedir. Bu yüzden değişen karışım oranlarının gazlaştırma performansında farklı etkiler göstereceği öngörülebilir. Tüm deneylerde kullanılan toplam hammadde miktarı (kömür/sorgum karışımı) kuru külsüz bazda 1,0 g'dır. Tüm karışım oranlarında elde edilen ürün gazı başlıca bileşen H_2 olmak üzere CH_4 , CO_2 ve CO 'dan oluşmuştur.

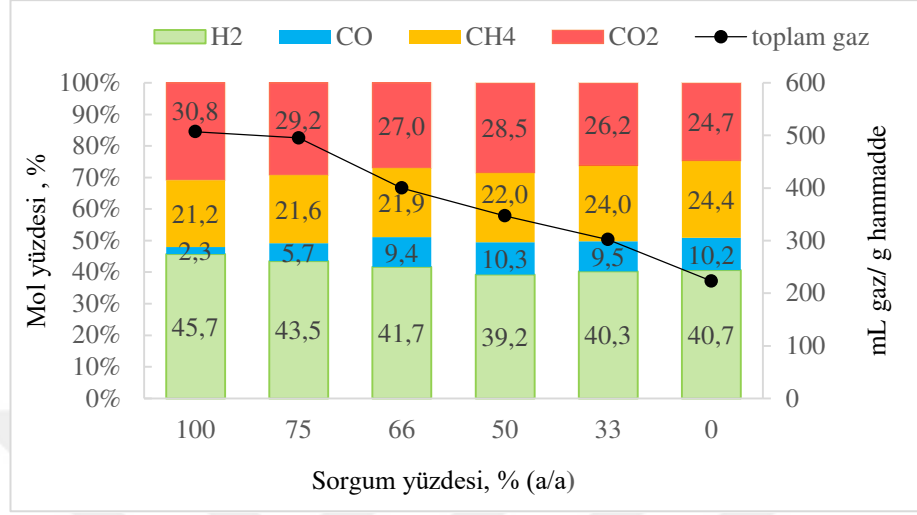
Şekil 4.13'te farklı kömür/biyokütle karışım oranlarında elde edilen karbon dönüşüm verimleri, gazlaşma verimleri ve toplam hammadde dönüşüm değerleri verilmiştir. Şekil 4.13'te görüldüğü gibi kömür/sorgum karışımının değişen değerleri CCG ve GE üzerinde önemli ölçüde etkili olmuştur. Kömür ve biyokütlenin birlikte gazlaştırılmasındaki sinerjik etkilerin belirlenmesi amacıyla, Çan kömürü ve sorgum tek başlarına gazlaştırılmış ve bu sonuçlar birlikte gazlaştırma deneyleri ile elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır. Çan kömürü tek başına gazlaştırıldığında elde edilen CCG ve GE değerleri sırasıyla $15,8 \pm 1,0$ ve $10,9 \pm 1,0$ 'dir. Sorgumun tek başına gazlaştırılmasından elde edilen CCG ve GE değerleri ise sırasıyla $33,8 \pm 1,0$ ve $37,2 \pm 1,0$ 'dir. Hem CCG hem de GE değerlerinin sorgum için daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 4.13'de,

karışımın sorgum içeriğinin ağırlıkça %0'dan %50'ye arttırılmasıyla, GE'nin %15,8±1,0'den %27,4±1,0'e yükseldiği görülmektedir. %50–%75 arasındaki sorgum oranlarında GE, %37,6'ya yükselmiştir. Şekil 4.13'teki kesikli çizgi teorik gazlaştırma verimini göstermektedir. Buna göre sorgum konsantrasyonunun %66 olduğu noktadan itibaren teorik gazlaştırma verimi ile deneysel gazlaştırma verimi arasındaki bir fark gözlemlenmiştir ve bu fark kömür ve biyokütlenin birlikte gazlaştırılmasından kaynaklanan sinerjik etkilere atfedilmiştir. Bu sinerjik etkiler GE'yi %66 ile %75 sorgum konsantrasyonları arasında keskin bir şekilde artırmıştır. Kömür/sorgum karışımında artan sorgum oranı ile yükselen gazlaşma verimi (GE), sorgumun yapısının kömürden daha az karmaşık olması nedeniyle daha kolay gazlaşıyor olmasına bağlanmıştır (Cao ve ark, 2015). Öte yandan, sorgum yapısında Na ve K vb. gibi kömür gazlaşma reaksiyonlarını katalizleyen metaller barındırmaktadır. Kömür/sorgum karışımında sorgum miktarının artmasıyla, reaksiyon ortamında katalitik etki gösteren söz konusu türlerin miktarları da artmaktadır. Bu artışla meydana gelen katalitik etkilerin kömürün gazlaştırılmasını teşvik ederek gazlaştırma verimliliğinin arttırdığı söylenebilir (Ge ve ark, 2014).

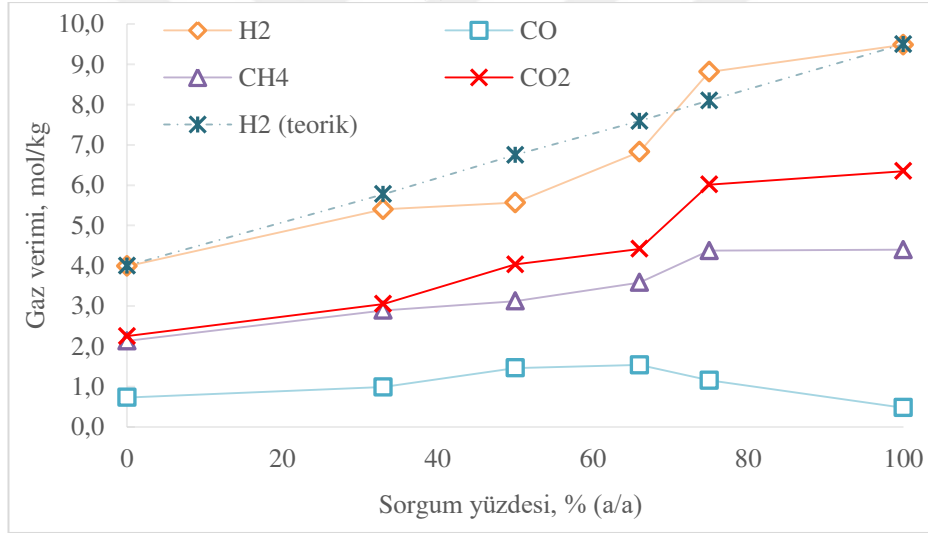


Şekil 4. 13. Kömür/sorgum karışımlarının sorgum yüzdesinin GE (Gazlaştırma verimliliği) ve CCG(karbon dönüşümü) üzerindeki etkisi

Sorgum, kömürden daha fazla selüloz ve hemiselüloz içerir ve bu türlerin termal olarak ayrışması lignine göre çok daha kolaydır. Kömürde ise lignin miktarı daha fazladır. Lignin parçalanmaya dirençli bir bileşik olduğundan karışımdaki kömür yüzdesinin artmasıyla CCG ve GE değerleri düşmüştür. Toplam hammadde dönüşümü(TC), beklendiği gibi sorgumun ayrı gazlaştırılması için en yüksek (%96,8) olmuştur. Öte yandan, birlikte gazlaştırma durumunda, kömür yüzdesi ağırlıkça %25 olduğunda, sinerjik etkilerle önemli CCG (%31,9±1,0), GE (%37,6±1,0) ve TC (%87,8±1,0) değerlerine ulaşılmıştır. Kömür/sorgum karışımlarının farklı karışım oranlarında gazlaştırılmalarından elde edilen gaz karışımlarının toplam hacimleri ile bileşenlerin mol yüzdeleri ve her bir bileşenin verimleri Şekil 4.14.(a) ve (b)'de verilmiştir.



(a)



(b)

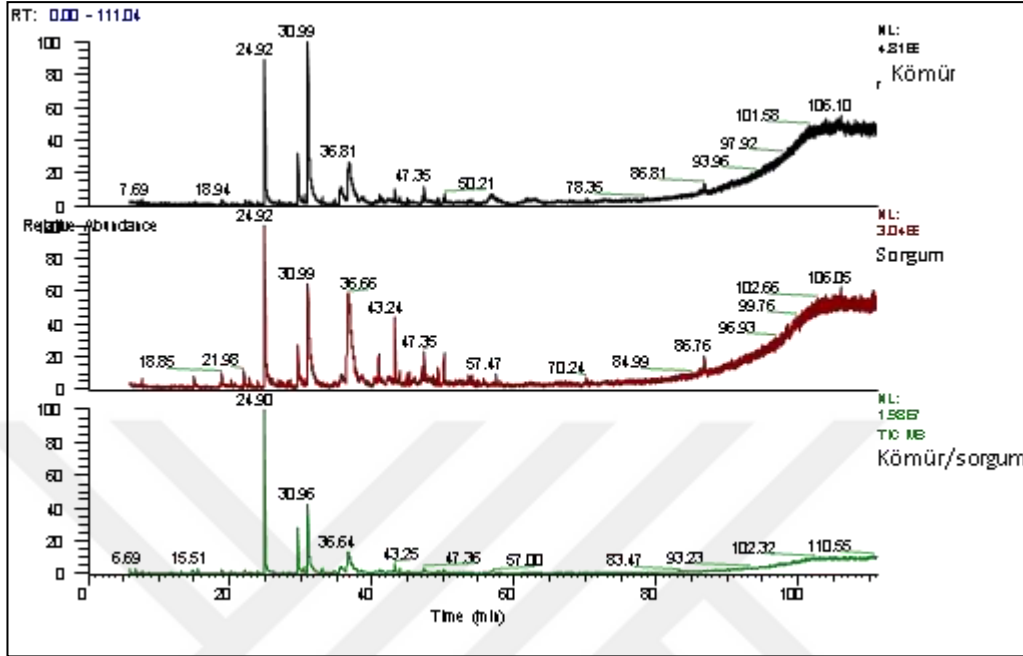
Şekil 4. 14. Kömür/sorgum karışımlarının sorgum yüzdesine bağlı olarak oluşan a) gaz bileşenlerin mol yüzdesi ve gram hammadde başına üretilen gaz hacimleri, b) gaz verimleri üzerindeki etkisi

Deney sonuçlarına göre sorgum yüzdesinin arttığı koşullarda elde edilen gaz ürünlerinin hidrojen ve karbondioksit yüzdeleri artarken karbon monoksit miktarı azalmıştır (Şekil 4. 14a). Sorgumun ağırlık yüzdesi %66'dan %75'e yükseltildiğinde, hidrojen yüzdesi $41,7 \pm 1,3$ 'den $45,7 \pm 2,1$ 'e yükselirken, karbon

monoksit yüzdesi $9,4 \pm 0,3$ 'ten $5,7 \pm 1,5$ 'e düşmüştür. Bu aralıkta toplam gaz hacminde de bir artış (400 mL'den 500 mL'ye) gözlenmiştir. Şekil 4.14(b)'teki kesikli çizgi, bileşenlerin tek başlarına gazlaştırılmasından elde edilecek hidrojen verimleri dikkate alınarak hesaplanan teorik hidrojen miktarlarını göstermektedir. Teorik ve deneysel veriler arasındaki farklar birlikte gazlaştırmanın sinerjik etkilerinden kaynaklanmaktadır. Buna göre %75 sorgum içeren karışımın gazlaştırılmasında teorik ve deneysel hidrojen verimleri arasındaki fark, sorgum ve kömür arasındaki sinerjik etkilerden kaynaklanmaktadır. Bu sinerjik etkiler bir yanda sorgumun alkali metal içeriğinin su-gaz değişim reaksiyonunu katalizlemesine bağlanabilir. Hidrojen ve karbon dioksit yüzdelерinin artan sorgum miktarı ile artması ve karbon monoksit yüzdesinin azalması bu durumu desteklemektedir. Diğer taraftan biyokütlenin uçucu bileşen içeriği kömürünkünden fazladır. Biyokütlenin yüksek reaktivitesinin bir sonucu olarak, gazlaşan maddedeki uçucu bileşenler hızla serbest radikallere dönüşür. Bu radikaller ayrışma, oksidasyon ve gazlaşma reaksiyonlarının hızlarını artırır. Bu nedenle kömür/biyokütle karışımında biyokütle oranının artışı, karbon dönüşüm reaksiyonlarının artmasına ve daha fazla gaz ürün oluşumuna neden olur. Ayrıca alkali toprak metalleri, aktif hidrojen oluşumu nedeniyle organik madde ayrışmasını da desteklemektedir. Böylece katran oluşumu bastırılır ve bu da daha yüksek gazlaştırma verimliliğine yol açar (Cao ve ark, 2015).

4.3.1 Gazlaştırma Sonrası Oluşan Sıvı Ürünlerin GC-MS Analizleri

Çalışmanın bu bölümünde toplam gaz ve hidrojen verimi açısından etkili olan optimum deney koşullarında (500°C sıcaklık, 70,0 mL su, %25 sorgum oranı) gerçekleştirilen gazlaştırma deneylerinden sonra kalan sıvı ürünlerin GC-MS analizleri gerçekleştirilerek sıvı ürün içeriği incelenmiştir. Birlikte gazlaştırmanın sıvı ürün oluşumunda ekşinin incelenmesi amacıyla kömür, biyokütle ve kömür-biyokütle karışımlarının GC-MS analizi sonuçları karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.15'te verilmiştir.



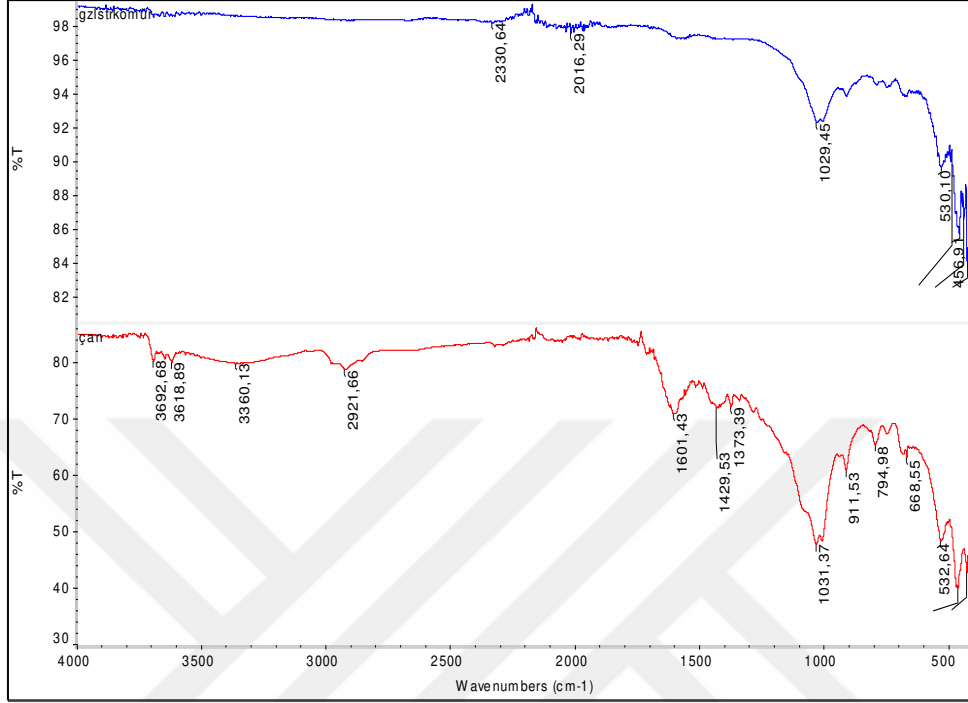
Şekil 4.15. Kömür, sorgum ve kömür/sorgum karışımlarının GC-MS kromatogramları.

Şekil 4.15 incelendiğinde kömürün gazlaşması sonucu fenolik bileşikler (fenol, o-krezol, 4-etil-fenol 2,5-diasetilfuran, 2,4-dimetoksi-fenol) olduğu görülmektedir. Zor bozulan bileşikler olan fenolik bileşikler, kâğıt yapımı, tekstil, ilaç, petrokimya vb. endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Sanchez ve ark, 2017). Ayrıca biyokütle, kömür ve belediye çamurunun süperkritik su ortamında gazlaştırılmasında ara ürün olarak kabul edilirler (Ma ve ark, 2017; Wang ve ark, 2018; Wang ve ark, 2019; Yang ve ark, 2020). Fenoller, SKS'de iki ana yolla üretilebilir (Qian ve ark, 2015); süperkritik su ortamında lignin ayrışmasında aril eter bağının parçalanması ve selüloz hidrolizi ile üretilen şekerlerin kondenzasyonu veya siklizasyonudur. Fenolün süperkritik sudaki bozunma davranışı birçok araştırmacı tarafından incelenen dikkat çekici bir konudur. Araştırmacılar aktif karbon, CuO/Al₂O₃, MnO₂/TiO₂, CARULITE 150 ve MnO₂ gibi katalizörlerle fenolün süperkritik suda oksidasyonunun fenolün bozunma verimliliğini arttırdığını

ortaya koymuşlardır (Matsumura ve ark, 2002; Yu ve Savage, 2000; De Silva, 2017). Süperkritik su oksidasyonunda fenol $\text{HO}_2\cdot$, $\text{HO}\cdot$ ve O_2 tarafından saldırıya uğrar ve fenoksi serbest radikali olarak adlandırılan $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot$ üretir. Serbest radikal ayrıca reaksiyonları uyarır ve fenoksi serbest radikalının halka açma reaksiyonuna yol açar. Kömürün mevcut koşullarda gazlaştırılması sonrasında oluşan fenolik bileşiklerin çeşit ve yoğunluğunun çok olmadığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi kömürün gazlaşma reaksiyonlarının çoğunlukla endotermik olması ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesidir. Nispeten daha ılıman bir sıcaklıkta (500°C) gerçekleştirilen bu çalışmada kömürün tamamen gazlaşması beklenmemektedir. Biyokütlenin tek başına gazlaştırılması sonrası elde edilen sıvı ürün içeriğinde kömüre benzer şekilde fenolik bileşiklerin bulunduğu görülmektedir. Ancak biyokütlenin kömüre kıyasla daha az karmaşık yapısı, ılımlı sıcaklıklarda daha çok gazlaşabilmesine neden olmaktadır ve böylece oluşan bileşikler çeşitlilik ve yoğunluk bakımından kömüre göre daha fazladır. Birlikte gazlaştırma sonrası elde edilen sıvının analizinde ise oluşan fenolik bileşiklerin yoğunluk ve çeşit bakımından azaldığı gözlemlenmiştir. Bu azalma kömür ve biyokütlenin birlikte gazlaşması esnasında ortaya çıkan sinerjik etkilerle birlikte gazlaşma etkinliğinin artmış olmasına bağlanmıştır.

4.3.2. Birlikte Gazlaştırma Sonrası Kalan Katının (Çar) FT–IR Analizleri

Çalışmanın bu bölümünde birlikte gazlaştırma sonrası kalan katının, gazlaştırma sonrasında meydana gelen değişiklerin incelenmesi amacıyla FT–IR spektrumları incelenmiştir ve kömür ve biyokütlenin gazlaştırma öncesi spektrumlarıyla da değerlendirilerek karşılaştırılmıştır. Çan kömürünün gazlaştırma öncesi ve sonrası FT–IR spektrumları Şekil 4.16’da gösterilmektedir.

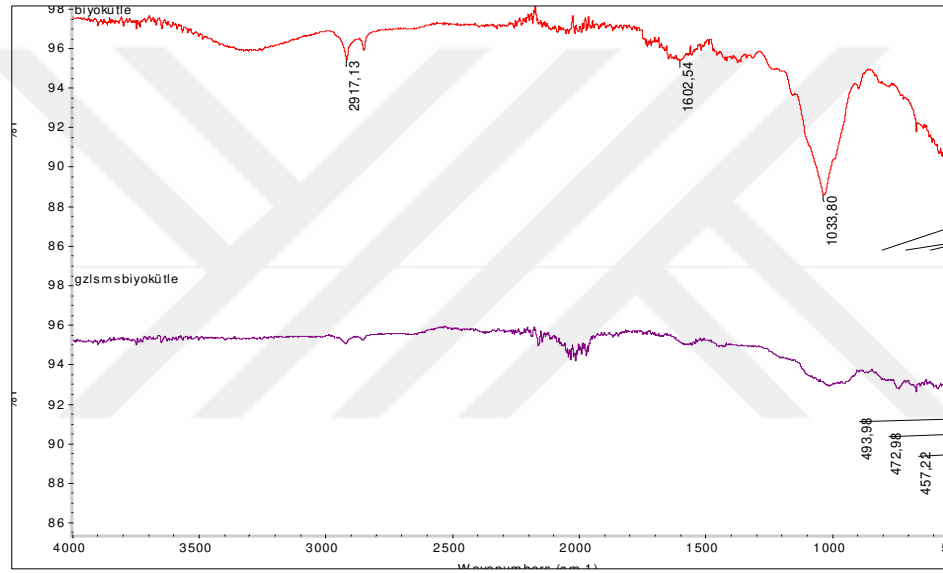


Şekil 4.16. Çan kömürünün gazlaştırma öncesi ve sonrasına ait FT–IR spektrumları

Gazlaştırılmamış orijinal Çan kömür örneklerinin FT–IR spektrumu sonuçları incelendiğinde $3692\text{--}3618\text{ cm}^{-1}$ civarındaki gerilmelerin aromatik O–H gruplarından, 2921 cm^{-1} civarındaki gerilmelerin alifatik C–H gruplarından ve 1600 cm^{-1} de gözlenen gerilmelerin de konjuge olmuş C=O gruplarının varlığından kaynaklandığı görülmektedir. Gazlaştırma sonrası kalan katı ürünün FT–IR spektrumları incelendiğinde yukarıda belirtilen mevcut gerilmelerin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu veriler göz önünde bulundurularak kömürün ılıman koşullarda tamamen olmasa da gazlaşabildiği söylenebilir.

Orijinal sorgum ve gazlaştırma sonrası kalan katının da FT-IR analizleri yapılarak; işlem görmüş ve görmemiş biyokütlenin yapısındaki değişiklikler incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.17’de gösterilmektedir.

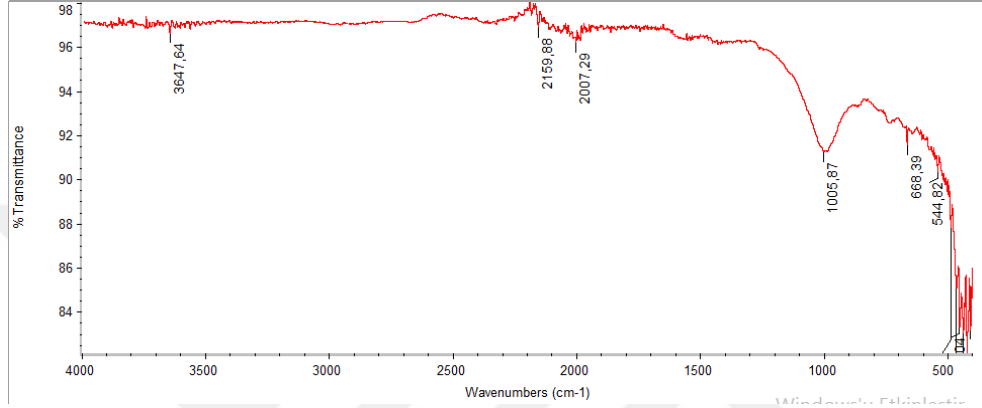
Sorgumun gazlaştırma öncesi FT-IR spektrumlarında 3300 cm^{-1} civarlarında O-H gerilmelerine ait, 2917 cm^{-1} de alifatik C-H gerilmelerine ait bantlar görülmektedir.



Şekil 4. 17. Sorgumun gazlaştırma öncesi ve sonrasına ait FT-IR spektrumları

İşlem görmemiş sorgum örneğinde 1730 cm^{-1} de görülen bant hemiselüloz ve yapısındaki karbonil grubuna ait gerilmelerden, 1033 cm^{-1} de görülen titreşimler ise alifatik C-O-C ve alkolik -OH gruplarından kaynaklanmaktadır. Sorgumun tek başına gazlaştırılmasından sonra kalan katının FT-IR spektrumunun incelenmesi sonucu 3300 cm^{-1} civarında olan O-H gerilmelerinin kaybolduğu gözlenmektedir. Aynı şekilde 2917 cm^{-1} civarındaki alifatik C-H gerilmelerinin biyokütlenin parçalanmasından kaynaklı olarak kaybolduğu düşünülmektedir. 1730 cm^{-1} de görülen hemiselülozdan kaynaklı gerilmenin kaybolması hemiselülozun

yapısındaki ester bağlarının kırılmasından kaynaklıdır. Sorgum ve kömürün birlikte gazlaştırılmasından sonra kalan katının FT-IR spektrumları Şekil 4.18’de gösterilmektedir.

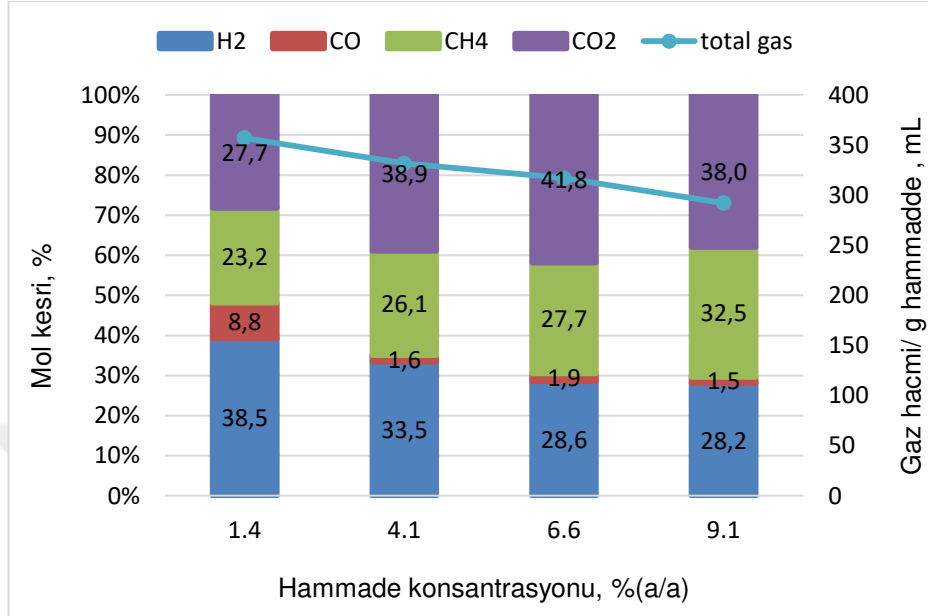


Şekil 4. 18. Kömür-sorgum karışımının (50/50) gazlaştırma sonrasına ait FT-IR spektrumu

Birlikte gazlaştırma sonucu kalan katının FT-IR spektrumu incelendiğinde sorgum ve kömürün tek başlarına gazlaştırılmalarından sonra kaybolan gerilme bantlarının, birlikte gazlaştırma sonrası oluşan katının FT-IR spektrumunda da kaybolduğu görülmektedir.

4.4. Kömür/Sorgum (Hammadde) Konsantrasyonunun Gazlaşma ve Hidrojen Verimine Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde kömür/sorgum karışımlarının reaktördeki konsantrasyonlarının (hammade/su oranı) gazlaşma ve hidrojen gazı verimlerine etkileri araştırılmıştır. %1,4 ila %9,0 arasında değişen konsantrasyonlardaki karışımların gazlaştırılması ve 26,9 MPa’da gerçekleştirilmiştir. Karışımların kömür yüzdeleri ağırlıkça %25’te sabit tutulmuştur. Sonuçlar Şekil 4.19’de gösterilmektedir.



Şekil 4. 19. Kömür/sorgum konsantrasyonunun, gram hammadde başına üretilen gaz hacimleri ve yüzde mol bileşenleri.

Kömür/biyokütle karışımının artan konsantrasyonu ile toplam gaz veriminde keskin bir düşüş olmuştur. Toplam hammadde konsantrasyonunun ağırlıkça %1,4'ten %9,1'e artmasıyla, gram hammadde başına üretilen gazın toplam hacmi 357 ± 24 mL'den 291 ± 10 mL'ye, elde edilen gaz karışımının H_2 yüzdesi ise $38,5 \pm 1,0$ 'den $28,2 \pm 1,1$ 'e azalmıştır. Hammadde konsantrasyonunun %1,4'ten %4,1'e artmasıyla, gaz karışımının CO yüzdesinde $8,8 \pm 0,4$ 'den $1,6 \pm 0,1$ 'e bir azalma gözlemlenmiştir. Ancak bu noktadan sonra gaz karışımlarının CO yüzdeslerinde önemli bir değişiklik gözlemlenmezken CH_4 yüzdesi $23,2 \pm 1,9$ 'dan $32,5 \pm 1,2$ 'ye yükselmiştir. Gazlaşma esnasında reaktör içindeki kömür/sorgum karışımının (hammadde) konsantrasyonunun azalması, biyokütle ve kömürün termal dekompozisyonu ile oluşan ara ürünlerin su ile etkileşimlerinin daha fazla olmasına neden olmaktadır. Bu durumda hem toplam gazlaşma etkinliğinde hem de suyun reaktif olarak yer aldığı hidrojen üreten reaksiyonların verimlerinin artması nedeniyle hidrojen veriminde artış gözlenmektedir (Nishiyama, 1986). Hammadde

konsantrasyonunun artmasıyla, birim hammadde kütlesi başına düşen su miktarının azaldığı için özellikle su–gaz değişim reaksiyonunun verimin azaldığı söylenebilir. Konsantrasyon artışı ile azalan hidrojen konsantrasyonları ve artan CH_4 konsantrasyonu ile birlikte gözlenen sabit karbon monoksit konsantrasyonu, karbon monoksitin su ile reaksiyona girmek yerine hidrojen ile reaksiyona girmesine girecek CH_4 oluşturma eğilimde olduğunu düşündürmektedir. Artan hammadde konsantrasyonu ile elde edilen gaz ürünün CO_2 içeriğinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum sorgumun yapısındaki yüksek oksijen içeriğine atfedilmiştir. Hammadde konsantrasyonunun %1,4 ve %9,1 olduğu deneylerde hidrojen verimleri sırasıyla $5,6 \pm 0,1$ mol H_2/kg hammadde ve $3,4 \pm 0,1$ mol H_2/kg hammadde olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar karşılaştırıldığında, kullanılan madde konsantrasyonu arttıkça hidrojen veriminin azaldığı görülmektedir. Tüm bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, süperkritik birlikte gazlaştırma prosesinde, reaktör içindeki hammadde konsantrasyonun seyreltik olması özellikle hidrojen verimi açısından çok avantajlıdır.

4.5. Gazlaştırma Süresinin Etkisi

Reaksiyon süresi, genel olarak gazlaştırma verimini doğrudan etkileyen bir değişkendir. Sabit yataklı süperkritik su gazlaştırma çalışmalarında, deney süreleri genellikle dakikalar ile onlarca dakika arasında değişmektedir. Buna karşılık, akışkan yatakta süperkritik su gazlaştırma çalışmalarında gazlaştırma sürecini tamamlamak için genellikle saniyelik gazlaştırma süreleri söz konusudur (Lu ve ark, 2012, 2006). Gazlaşma verimi ve hidrojen verimleri genellikle artan reaksiyon süresi ile artar (Lu ve ark, 2012). Çalışmada kömür, sorgum ve %25 kömür içeren 1,0 gram (kbb) kömür/sorgum karışımı farklı reaksiyon sürelerinde (15, 30, 60, 90 dk) gazlaştırılarak gazlaştırma süresinin gazlaşma verimine ve ürün dağılımlarına etkileri araştırılmıştır. Farklı gazlaştırma sürelerinde elde edilen toplam gaz

hacimleri ve gaz karışımlarının ürün dağılımları Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7’de verilmektedir.

Tüm gazlaştırma deneyleri sabit yataklı 500 mL hacimli reaktörde, 500°C sıcaklıkta ve 70,0 mL su kullanılarak yapılmıştır. Basınç, reaktöre eklenen suyun sıcaklıktan dolayı sistem içerisinde oluşturduğu değere eşittir. Bu değer yaklaşık 30 MPa’dır. Kömürün tek başına gazlaştırıldığı deneylerden maksimum toplam gaz miktarı 90 dakikalık deney süresinde elde edilmiştir (223 ± 28 mL). Reaksiyon süresi 15 dakikadan 30 dakikaya çıkarıldığında elde edilen hidrojen verimi $1,6 \pm 1,0$ mol H_2 /kg’dan $2,9 \pm 0,1$ mol H_2 /kg’a keskin bir artış göstermiştir. 60 dakikalık deney süresinde bu değer $3,4 \pm 1,0$ mol H_2 /kg, 90 dakikalık deneyde ise $4,0 \pm 0,1$ mol H_2 /kg’dır. Elde edilen toplam gaz hacimleri ve hidrojen verimleri karşılaştırıldığında 30 dk’nın üzerindeki reaksiyon sürelerinde önemli derecede bir artış gözlenmemiştir. Üretilen metan gazı miktarı, hidrojen ile benzer bir davranış göstererek reaksiyon süresi 15 dk’dan 30 dk’ya çıkarıldığında CH_4 miktarı $1,4 \pm 0,1$ mol/kg’dan $2,3 \pm 0,1$ mol/kg’a yükselmiştir. 30 dk’nın üzerindeki reaksiyon süreleri metan gazı miktarında bir değişikliğe neden olmamıştır. Gazlaştırma sürelerinin artmasıyla hidrojen gözlenen artışla orantılı olarak CO ve CO_2 gaz verimlerinde düşüş gözlenmiştir. Daha uzun reaksiyon süreleri toplam gaz miktarını arttırmaktadır. Fakat bu artışlar 30dk’dan sonra çok anlamlı değildir.

Sorgumun tek başına gazlaştırıldığı deneylerde gazlaştırma süresinin artırılması kömüre göre daha farklı sonuçlanmıştır. 15 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilen toplam gaz miktarı 450 ± 28 mL iken gazlaştırma süresi 60 dakikaya çıkarıldığında toplam gaz hacmi yaklaşık 140 mL’lik artışla 590 ± 14 mL’ olmuştur.

Çizelge 4.6. Çan kömürü ve sorgumun tek başına 500°C sabit sıcaklıkta farklı deney sürelerinde gazlaştırılmasına ait ürün dağılımları

Süre (dk)	Madde (g)	Toplam gaz (mL)	Gaz kompozisyonu									
			H ₂		CO		CH ₄		CO ₂		CdS (g)	Dönüşüm %
			%	mL	%	mL	%	mL	%	mL		
15	kömür	150±14	25,8±6,4	39	14,6±0,8	22	22,1±3,1	33	37,6±10,2	56	te*	23,1±1,0
30	kömür	195±21	35,7±0,1	70	11,4±3,6	22	28,0±0,8	55	24,9±4,4	49	0,0644	28,0±2,7
60	kömür	201±12	41,2±4,7	83	6,3±0,1	13	24,4±3,6	49	28,1±1	56	0,0837	31,2±1,8
90	kömür	223±28	43,7±1,8	97	8,0±0,5	18	23,4±0,1	52	24,7±0,7	55	0,0933	33,0±2,1
15	sorgum	450±28	40,1±1,7	180	3,6±0,2	16	18,4±0,1	83	37,9±1,3	171	te	91,0±4,0
30	sorgum	510±44	42,1±0,9	215	1,9±0,3	10	19,0±0,7	97	36,9±0,6	188	te	92,0±3,1
60	sorgum	590±14	42,1±0,1	248	1,4±0,3	8	19,1±0,8	112	37,5±1,1	221	te	94,1±1,0
90	sorgum	507 ±28	45,7±2,1	232	2,3±2,1	12	21,2±0,6	107	30,6±2,0	155	te	96,0±2,2

*te: tespit edilemedi

Hidrojen verimleri de sırasıyla $7,4 \pm 0,1$ mol H_2 /kg ve $10,2 \pm 0,1$ H_2 /kg olarak hesaplanmıştır. Hidrojenle birlikte metan ve karbondioksit verimlerinde de artış gözlemlenmiştir. 60 dk'lık gazlaştırma süresinin sonunda elde edilen metan verimi $3,4 \pm 0,1$ mol/kg'dan $4,6 \pm 0,1$ mol/kg'a, karbondioksit verimi ise $7,0 \pm 0,1$ mol/Kg'dan $9,1 \pm 0,1$ mol/kg' a yükselmiştir. Bu gazların aksine karbonmonoksit verimi $0,7 \pm 0,1$ mol/kg'dan $0,3 \pm 0,1$ mol/kg'a düşmüştür. Gazlaştırma proseslerinde hidrojen üretimi uzun süreler boyunca gerçekleşebilmektedir. Ancak gazlaştırılan hammaddenin doğasına bağlı olarak bir maksimum üretim süresi vardır. Sorgumun gazlaştırılmasında reaksiyon süresi 90 dk'a arttırıldığında toplam gaz miktarında 60 dk'lık gazlaştırma süresine kıyasla azalma gözlemlenmiştir (590 ± 14 mL'den 507 ± 28 mL'ye). Hidrojen veriminde de aynı şekilde $10,2 \pm 1,1$ mol/kg'dan $9,5 \pm 1,0$ mol/kg'a bir azalma söz konusudur. CO ve CH_4 'ün verimlerinde ise anlamlı bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Reaksiyon sürelerinin artmasıyla CO_2 oluşumunda gözlenen azalma, H_2 üretiminde gözlenen azalmaya paraleldir, bu da uzun reaksiyon sürelerinde metanasyon reaksiyonlarının tercih edildiğini göstermektedir (Çizelge 1.1). CO_2 ve H_2 üretmek için su–gaz değişim reaksiyonunu yürütmek için daha uzun reaksiyon süreleri gereklidir. Sonuç olarak su–gaz değişim reaksiyonu üzerinden H_2 ve CO_2 oluşumunun gerçekleşebilmesi için uzun gazlaştırma süreleri gereklidir. Ancak bununla birlikte gazlaştırma süreleri belirli bir sürenin üzerinde olduğunda (bu çalışma için 90 dakika), hidrojenin reaktif olarak yer aldığı reaksiyonların daha baskın hale gelerek hidrojen verimini azaltması söz konusu olabilir ($C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$).

Literatürde gazlaştırma süresi arttıkça dehidrasyon, dekompozisyon, dekarboksilasyon ve depolimerizasyon vb. termal parçalanma reaksiyonlarının baskın hale gelmesi nedeniyle gaz verimlerinin arttığı rapor edilmiştir (Chen ve ark, 2003). Gazlaştırma süresinin kısa tutulması durumunda ise asetik asit, fenol ve metanol gibi daha kararlı bileşenlerin üretildiği ve gazlaşmanın aksine sıvılaşmanın gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu durumun aksine, uzun gazlaştırma süreleri ile,

gazlaştırma reaksiyonları ve serbest radikal mekanizmaları ile bu ara ürünlerin gaz ürünlere parçalanması sağlanmaktadır (Nanda ve ark, 2019).

Çalışmanın devamında kömür ve sorgumun birlikte gazlaştırılmasında farklı reaksiyon sürelerinin etkileri incelenmiştir. Bu amaçla gazlaştırılan kömür/sorgum karışımlarının kömür ve sorgum oranları sırasıyla ağırlıkça %25, %75'te sabit tutulmuştur. Gazlaştırılan kömür/sorgum karışımlarının miktarları ilk deney serisinde 1,0 g (kbb) ikinci seride ise 5,0 g (kbb)'dır.

Kömür/sorgum karışımının 1,0 g olduğu deneylerde reaksiyon süresi 15 dakikadan 90 dakikaya çıkarılınca toplam gaz miktarı 350 ± 14 mL'den 495 ± 5 mL'ye yükselmiştir. Kömür ve sorgum karışımlarının birlikte gazlaştırılmasında gözlemlenen sinerjik etkiler, karışım içindeki kömür ve sorgum miktarlarının tek başlarına gazlaştırıldıklarında elde edilen toplam gaz hacimleri, hidrojen verimleri vb. değerlerin toplanması sonucu elde edilen teorik değerlerin birlikte gazlaştırmadan elde edilen verilerle karşılaştırılmasıyla ortaya konmaktadır. 15, 30 ve 60 dakikalık reaksiyon sürelerinde toplam gaz oluşumu ve hidrojen verimini arttıran herhangi bir sinerjik etki gözlenmemiştir. Ancak 90 dakikalık reaksiyon süresine ait deneyde toplam gaz hacminin teorik olarak elde edilecek toplam gaz hacminden yaklaşık 59,0 mL daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bu etki sorgumun yapısında bulunan metal tuzlarının yanı sıra birlikte gazlaştırma sonucu oluşan gaz ürün ve miktarlarının gazlaşma mekanizmalarını farklı yönlendirmelerinden kaynaklı olabilir. Gazlaşma süresinin 15 dakikadan 90 dakikaya çıkarılmasıyla birlikte üretilen hidrojen gazı miktarı $4,6 \pm 0,1$ mol/kg'dan $8,8 \pm 0,1$ mol/kg'a yükselmiştir. Aynı şekilde CH_4 gazı $3,1 \pm 0,1$ mol/kg'dan $4,4 \pm 0,1$ mol/kg'a, CO_2 gazı $4,3 \pm 0,1$ mol/kg'dan $6,0 \pm 0,1$ mol/kg'a yükselmiştir. CO gazı ise $2,3 \pm 0,1$ mol/kg'dan $1,2 \pm 0,1$ mol/kg'a düşmüştür. Birlikte gazlaştırma prosesinde artan reaksiyon süreleri, gazlaşma verimini arttırmıştır.

Çizelge 4. 7. Çan kömürü ve sorgumun 500°C sabit sıcaklıkta farklı deney sürelerinde birlikte gazlaştırılmasına ait ürün dağılımları

Süre (dk)	Toplam gaz (mL)	Gaz kompozisyonu									
		H ₂		CO		CH ₄		CO ₂		CdS (g)	Dönüşüm %
		%	mL	%	mL	%	mL	%	mL		
15	350±14	32,3±4,8	113	16,1±1,6	56	21,8±0,8	76	29,9±3,9	105	*te	70,9±2,7
30	419±15	38,0±3,2	159	6,9±1,1	29	19,9±0,3	83	35,1±2,4	147	te	76,1±1,9
60	438±4	44,2±0,8	194	3,6±0,5	16	22,5±0,8	98	29,6±1,5	130	te	82,9±3,0
90	495 ±5	43,5±1,9	215	5,7 ±1,5	28	21,6±1,3	107	29,7±4,3	147	te	88,0±2,3
15 ^a	1350±28	25,8±0,2	348	8,2±0,4	11	25,1±0	339	40,8±0	551	0,20±0,01	68,9±2,0
30 ^a	1615±21	30,9±0,6	499	3,9±0,6	63	25,5±0,8	412	39,9±1,9	644	0,25±0,01	68,7±3,3
60 ^a	1650±14	31,2±0,1	515	2,6±0,4	43	26,2±1,1	432	40,1±0,6	662	0,26±0,02	68,8±1,1
90 ^a	1690±28	31,6±0,1	534	1,8±0,1	30	27,5±0,6	465	39,2±0,4	662	0,19±0,04	70,1±2,5

*te: tespit edilemedi, [su: 70,0 mL; madde miktarı: 1,0 g (kbb) ve a: 5,0 g (kbb)]

Farklı sürelerde gerçekleştirilen gazlaştırma işlemlerinin sonunda gazlaşmadan kalan katı (çar) miktarları karşılaştırıldığında 90 dakikalık gazlaştırmadan sonra kalan çar kütlelerinin diğerlerinden daha az olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum gazlaşma veriminin reaksiyon süresi ile birlikte arttığını destekleyici niteliktedir.

Kömür/sorgum karışımının 5,0 g olduğu deneylerde, 1,0 g karışımın gazlaştırıldığı deneylerle paralel sonuçlar gözlemlenmiştir. Ancak madde miktarının 5 katına çıkması üretilen gaz miktarını 5 kat arttırmamıştır ve hidrojen gazı yüzdesi de daha düşüktür. Bu durum hammadde konsantrasyonunun daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır ve nedenleri Bölüm 4.4'te ayrıntılı bir şekilde açıklanmaktadır.

Son yıllarda, hidrojen üretimi için kömür SKSG araştırmaları çok dikkat çekmiştir. Ancak kömür kullanım süreçlerinde S içeren bileşikler hava kirliliğine ve reaktör korozyonuna neden olabilir. Ayrıca, bazı kalıntı yağlar, tiyofen homologları gibi birçok kükürt içeren bileşik çeşidini de içerir. Ağır petrol, asfalt ve diğer hammaddelerden kükürtün uzaklaştırılması için SKS'nin kullanılması şu anda büyük bir gelişme potansiyeline sahiptir. SKS, orijinal sülfidi daha küçük sülfüre etkili bir şekilde dönüştürebilir, bu nedenle SKS'deki S elementinin dönüşüm yolları üzerine yapılan çalışmalar, kullanımdan sonraki S içeren kirleticilerin kontrolü için önemli bir teorik temel sağlayabilir. Su, alkil sülfürün SKS ayrışmasında önemli roller oynar. Sadece önemli ara maddelerin hidrolizi için reaktan değil, aynı zamanda H_2S oluşturmak için kükürt giderme için gereken birçok H atomunun kaynağı ve bazı ara tiyollerin kükürt giderme ve ayrışmasının H-transfer katalizörüdür.

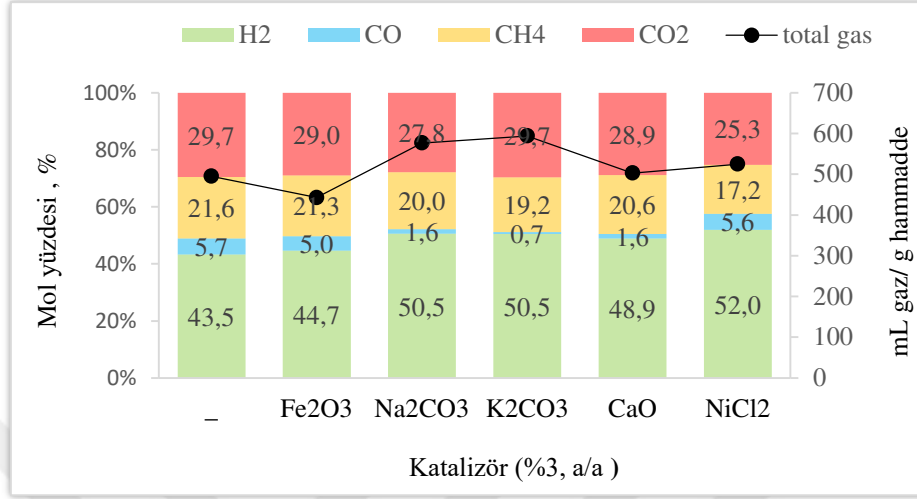
Deneylerde kullanılan Çan kömürü, yüksek kükürt içeriğine sahiptir. Bu özelliğinden dolayı kullanım alanı kısıtlıdır. Kömürün daha temiz kullanımı açısından kükürt giderme işlemi önemli bir yer tutar. Kömürün yapısında bulunan kükürt, gazlaştırma sonrasında H_2S gazına dönüşür. Oluşan toplam gaz reaktörden bürete aktarılırken bir kadmiyum asetat çözeltisinden geçirilir. Burada H_2S , kadmiyum ile etkileşir ve kükürtün CdS şeklinde tutulması sağlanır. Bu şekilde

kömürün daha temiz kullanımı sağlanmış olur. Elde edilen gaz karışımları genellikle H_2 , CO , CH_4 ve CO_2 den oluşmaktadır. Gazlaştırma sonunda tartılan CdS miktarları tabloda verilmiştir. Kömürle yapılan deneylerde görüldüğü gibi reaksiyon süresi arttıkça gazlaşan kömür miktarı artacağından tutulan CdS miktarı da artmıştır.

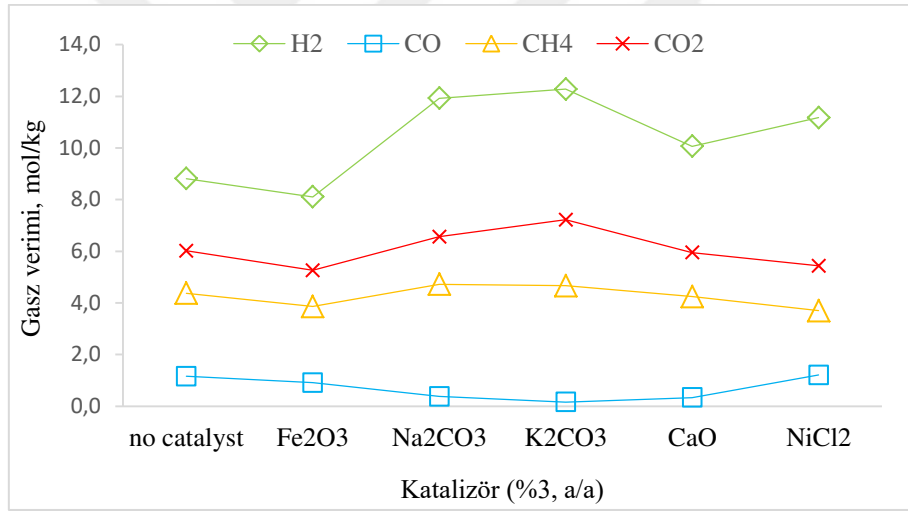
4.6. Katalizör Kullanımının Gazlaştırmaya Etkilerinin İncelenmesi

4.6.1. 90 Dakikalık Gazlaştırma Süresinde Katalizör Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde kömür/sorgum karışımlarının gazlaştırılmasında farklı katalizörlerin 90 dakikalık gazlaştırma sürelerindeki etkileri araştırılmıştır. Gazlaştırılan kömür/sorgum karışımlarının kömür içeriği ağırlıkça %25 ve toplam hammadde konsantrasyonu 70,0 mL su başına 1,0 g (kkb)'dır. Farklı katalizörlerin kullanıldığı gazlaştırmalardan elde edilen toplam gaz hacimleri, ürün gazlarının mol yüzdeleri ve verimleri sırasıyla Şekil 4.20 (a) ve (b)'de verilmiştir. Şekil 4.20 (a) ve (b)'ye göre, katalizörlerin kullanımı toplam gaz hacimlerinin yanı sıra ürün dağılımları ve gaz verimleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Katalizör kullanılmadan, elde edilen toplam gaz hacmi (495 ± 5 mL), Na_2CO_3 ve K_2CO_3 varlığında sırasıyla 577 ± 7 mL ve 594 ± 28 mL'ye yükselmiştir. Gaz karışımlarının H_2 yüzdesi $\%43,5 \pm 1,9$ 'ten $\%50,5 \pm 0,5$ 'e yükselmiştir. Katalizör kullanılmadan yapılan gazlaştırmadan elde edilen H_2 verimi $8,8 \pm 0,1$ mol H_2 /kg iken Na_2CO_3 ve K_2CO_3 katalizörleri ile sırasıyla $11,9 \pm 0,1$ mol H_2 /kg ve $12,3 \pm 0,1$ mol H_2 /kg hidrojen verimleri elde edilmiştir. Üretlien CO_2 değerleri de diğer katalizörlerden daha yüksektir. Katalizörsüz gazlaştırmada $\%5,7 \pm 1,5$ olan CO yüzdesi Na_2CO_3 ve K_2CO_3 katalizörleri eşliğinde sırasıyla $\%1,6 \pm 0,5$ ve $\%0,7 \pm 0,1$ 'ye düşürülmüştür. Bu değerler tüm katalizörler arasında en düşük olanlarıdır. Bu sonuçlar, su-gaz değişimi reaksiyonunu katalize eden Na_2CO_3 ve K_2CO_3 'ün etkisine bağlanabilir.



(a)



(b)

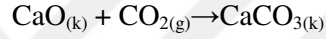
Şekil 4. 20. Farklı katalizörlerin kömür/sorgumun birlikte gazlaştırılmasına ait
a) oluşan gazların mol yüzdeleri ve toplam gaz hacimleri,
b) gaz verimleri (mol/kg hammadde)

Ayrıca tüm gazlaştırma deneylerinde sorgum/kömür karışımı oda sıcaklığından başlayarak 500°C'ye ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. Isıtma oda sıcaklığından başlatıldığı için düşük sıcaklıklarda hidroliz reaksiyonları meydana

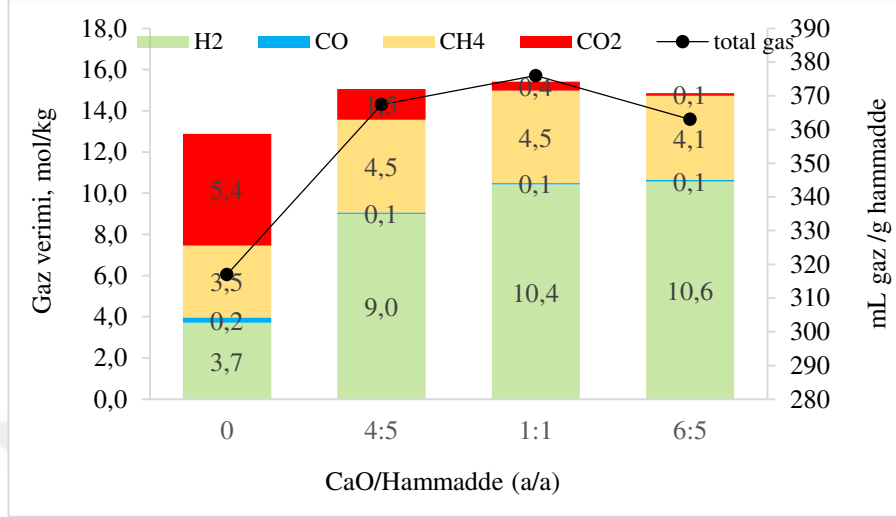
gelirken, diğer yandan zayıf bağların parçalanması ile birlikte ara ürünlerin oluşumu gerçekleşmiştir. Sorgumun kömürle gazlaştırılması sürecinde reaksiyonun ilk adımı, biyokütlenin ana bileşeni olan selülozun hidrolizidir. Kömüre kıyasla biyokütle (sorgum) yapısı gereği hidrolize olacak ve daha düşük sıcaklıklarda parçalanacaktır. Genelde hidroliz sonucu şeker birimleri oluşur (Kaya ve ark, 2014). Bu reaksiyon aşaması hızlı bir şekilde gerçekleşir. Glikoz ve früktoz oluşumu söz konusudur. Furfural bileşenler, glikoz ve früktozdan çoklu su eliminasyonu nedeniyle oluşur. Furfural bileşenlerin oluşum reaksiyonları oldukça hızlıdır. Esas olarak 5–hidroksimetilfurfural (HMF), metil furfural (MF) ve furfural (FU) reaksiyonları bu oluşumlarda anahtar bileşenlerdir. Bu bileşenlerin subkritik koşullarda (<374,2°C) olması daha olasıdır. Furfural yapıların oldukça küçük olması gerekir. Çünkü bu yapılar kolayca izomerleşir ve oluşturdukları katılar daha sonra yavaş reaksiyonlara katılır. Alkali tuzların kullanımı ile kok oluşumu azalır. Bu tuzlar, furfural yapıların ve alkali tuzların kullanımı ile diğer polimerize ara ürünlerin sınırlı oluşumu nedeniyle kok oluşumunu azaltır. Nikel katalizli gazlaştırmadan elde edilen toplam gaz hacmi 525±22 mL ve gaz karışımının H₂ yüzdesi %52,0±0,3 ile en yüksektir. Nikel katalizör eşliğinde 11,2±0,1 mol H₂/kg hidrojen verimi elde edilmiştir ve ürün gazının CH₄ içeriği %21,6±1,3'dan %17,2±0,2'ye düşmüştür. Su–gaz değişim reaksiyonu sürecinde en istenmeyen faktörlerden biri CO'nun CH₄ oluşumuna yol açan ayrışmasıdır. Nikel, yüksek H₂O bozunma aktivitesine ek olarak CO aktivasyonuna karşı da yüksek aktiviteye sahiptir. Bu nedenle katalizör olarak uygun konsantrasyonda nikelin kullanılması, hidrojen üretimini su–gaz değişim reaksiyonu ile destekleyerek istenmeyen metan reaksiyonunu ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) önler. Ayrıca nikel içeren katalizörlerin biyokütlenin gazlaştırılmasında lignindeki C–O bağlarını ılımlı koşullarda dahi kırmada çok etkili olduğu rapor edilmiştir (Hu ve ark, 2018; Nishiyama, 1986). Yüksek gözenekli yapıya sahip destek materyalleri aktif katalizörleri yüklemek için geniş spesifik yüzey alanı ve katalitik reaksiyonlar için geniş bir iç alan sağlar. Daha ağır moleküllerin parçalanması ve reformasyon reaksiyonları dahil olmak

üzere reaksiyonlar, nikel katalizörü tarafından etkin bir şekilde teşvik edilir. Kömürün gözenekli yapısı bir destek malzemesi gibi davrandığından, nikel katalizörünün verimliliği de arttırılabilir (Ryczkowski ve ark, 2021).

Literatürde CaO, biyokütüle ve kömürün gazlaştırılmasında katran giderimi ve su-gaz değişim reaksiyonunda etkinliği nedeniyle kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır (Wei ve ark, 2008; Gao ve ark, 2017). Ayrıca gazlaştırmadaki bu önemli özelliğine ek olarak CaO, aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği şekilde gazlaştırma esnasında açığa çıkan CO₂'yi de reaksiyon ortamında adsorbe ederek ürün gazının hidrojen yüzdesinin artmasında katkıda bulunur.



Bu nedenle CaO varlığında daha düşük karbon dioksit içeriğine sahip hidrojen açısından zengin bir gaz karışımı üretilebilir. Şekil 4.20'da gazlaşan kömür/sorgum karışımının kütlesinin %3'ü kadar CaO katalizörü eşliğinde yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen gaz karışımlarının CO₂ yüzdeleri gösterilmiştir. Sonuçlar ağırlıkça %3 CaO'nun CO₂ adsorpsiyonu için yetersiz olduğu kanıtlanmıştır. Bu nedenle daha yüksek oranda CO₂ adsorpsiyonu hedeflenerek, gazlaştırma deneylerinde katalizör olarak kullanılan CaO'nun miktarları arttırılmış ve elde edilen toplam gaz hacimleri ve gaz karışımlarının ürün dağılımları incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.21'de gösterilmektedir.



Şekil 4. 21. Farklı miktarlarda CaO'nun, gram hammadde başına üretilen gaz hacimleri ve bileşenlerin verimleri

Şekil 4.2.1'de katalizör olarak kullanılan CaO miktarı hammadde materyali ile ağırlıkça 1:1 oranına ulaştığında karbondioksitin neredeyse tamamının tecrid edilebildiği görülmektedir. Yeterli miktarda CaO ile ayrıca ürün gazındaki hidrojen yüzdesi $31,6 \pm 0,1$ 'ten $71,1 \pm 0,4$ 'e yükseltilmiştir. Bu koşullar altında bir gazlaştırma deneyinden elde edilen hidrojen verimi, önemli bir CO₂ üretimi olmaksızın $10,6 \pm 0,1$ mol H₂/kg hammadde'dir. Artan CaO miktarlarının CH₄ oluşumuna etkisi olmazken, CO₂ miktarı kadar CO miktarında da bir azalma gözlenmiştir. Katalizör kullanılmadan yapılan gazlaştırmada ürün gazının CO yüzdesi $1,8 \pm 0,1$ iken, ağırlıkça 1:1 CaO varlığında ve 6:5 CaO/hammadde oranı ile ürün gazının CO yüzdesi $0,1$ 'e düşmüştür. Aynı şekilde CO₂ yüzdesi de $39,2 \pm 0,4$ 'ten $0,8 \pm 0,1$ 'e düşmüştür.

4.6.2. 30 Dakikalık Deneylerde Katalizör Etkisi

Alkali katalizörler (KOH, K_2CO_3 , NaCl, Na_2CO_3 vb.), su-gaz değişim reaksiyonunu hızlandırarak hidrojen üretimini teşvik edebilen yaygın homojen katalizörlerdir (Demirel ve Ayas, 2016). Alkali katalizörler, selüloz bozunması için gereken başlangıç sıcaklığını düşürür ve su-gaz değişim reaksiyonunu hızlandırarak hidrojen ve CO_2 oluşumunu arttırarak CO'nun azalmasına neden olur. Ayrıca bu katalizörler, C—C, C—O, C—H ve O—H bağ kırılma reaksiyonlarını katalizleyerek hidrojen zengin gaz karışımının elde edilebilmesini sağlar (Kumar ve Reddy, 2019). Süperkritik suda gazlaştırma prosesi sırasında homojen katalizörlerin kullanımına ilişkin çoğu araştırma, 600°C'nin (400–500°C) altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir (Su ve ark, 2020; Nanda ve ark, 2017). Süperkritik suda koşullarında katalizör eşliğinde yapılan çalışmalarda elde edilen hidrojen verimleri katalizörsüz yapılan çalışmalara göre daima daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada katalizör olarak; aynı anyona ait farklı metaller, aynı metalin farklı anyon tuzları ve katalizör kombinasyonları kullanılmıştır. Ayrıca aynı katalizör kombinasyonunun farklı deney sürelerinde verdiği sonuçlar da incelenmiştir. Son olarak asidik ortamda gazlaştırmanın katalitik bir etkisi olup olmadığı gözlemlenmiştir. Artan gazlaştırma süreleri ve sıcaklıkları termal kriting reaksiyonlarını destekler ve gazlaşma verimini iyileştirir. Kömür/sorgum karışımlarının birlikte gazlaştırılmasında katalizör olarak K_2CO_3 /CaO kombinasyonunun kullanıldığı deneyler, 30 dk ve 60 dk reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. 30 dakikalık reaksiyon süresine ait deneyde toplam gaz hacmi 685 ± 35 mL ve hidrojen verimi $22,1 \pm 0,1$ mol/kg'dır. Reaksiyon süresi 60 dakikaya çıkarıldığında toplam gaz hacmi 770 ± 56 mL'ye hidrojen verimi ise $24,9 \pm 0,1$ mol/kg'a yükselmiştir. CO_2 miktarı $2,9 \pm 0,1$ mol/kg'dan $2,5 \pm 0,1$ mol/kg'a düşerken diğer gazların verimlerinde anlamlı bir değişiklik gözlenmemiştir. Sonuçlar Çizelge 4.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 8. Farklı katalizörlerle yapılan deney sonuçları

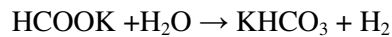
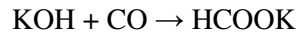
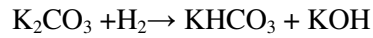
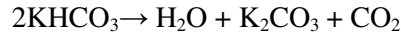
	Katalizör (%, mL)	Toplam gaz (mL)	Gaz kompozisyonu								
			H ₂		CO		CH ₄		CO ₂		Dönüşü
			%	m	%	m	%	m	%	mL	%
Kömür/Sorg	—	419±15	38,0±3,	15	6,9±1,	29	19,9±0,	83	35,1±	147	76,1±1,2
Kömür	KNO ₃	428±38	40,0±1,	17	2,8±0,	12	20,7±0,	89	36,6±	157	87,4±2,0
Kömür/Sorg	KBr	435±7	41,5±4,	18	3,7±1,	16	18,8±0,	82	36,2±	157	91,7±2,3
Kömür/Sorg	NiCl ₂	445±7	45,3±1,	20	12,3±0	55	16,6±0,	74	25,9±	115	81,2±4,2
Kömür/Sorg	NaCl	420±24	49,3±2,	20	2,2±0,	9	18,3±0,	77	30,4±	128	91,0±3,5
Kömür/Sorg	KCl	450±5	39,8±0,	17	3,7±0,	17	18,5±0,	83	38,2±	172	85,8±1,9
Kömür/Sorg	KOH	480±5	46,9±0,	22	1,5±0,	7	19,5±0,	94	32,2±	155	89,5±1,4
Kömür/Sorg	K ₂ CO ₃	555±7	52,4±7,	29	1,5±0,	8	16,3±1,	90	30,0±	167	91,8±2,6
Kömür/Sorg	CaO	425±7	69,1±1,	29	1,7±0,	7	16,3±0,	69	13,1±	56	te*
Kömür/Sorg	K ₂ CO ₃ /CaO	685±35	78,7±1,	53	1,0±0,	7	11,5±1,	79	8,8±0,	60	te
Kömür/Sorg	^a K ₂ CO ₃ /CaO	770±56	79,0±1,	60	1,0±0,	8	10,9±0,	84	9,2±0,	71	te
—	0,5 mL	437±12	60,9±1,	26	3,3±0,	14	0,3±0,3	1	35,3±	154	te
Kömür/Sorg	0,5 mL	760±14	42,2±1,	32	9,6±1,	73	11,0±1,	84	37,3±	283	84,3±3,5
—	1 mL CH ₂ O ₂	985±10	59,3±4,	58	5,9±2,	58	1,3±1,3	13	33,6±	331	te
Kömür/Sorg	1 mL CH ₂ O ₂	1205±9	42,9±0,	51	12,8±2	15	6,4±0,9	77	37,9±	457	85,9±2,4

^a: 60 dakikalık deney, *te; tespit edilemedi

[Kömür/sorgum oranı= 25/75, hamade miktarı: 1,0 g (kkb), süre: 30 dk; 500°C; su: 70,0 mL; CaO 2g]

Aynı anyona sahip metallere yapılan deneylerde katalizör olarak NaCl, KCl ve NiCl₂ kullanılmıştır. Toplam gaz miktarları karşılaştırıldığında en yüksek toplam gaz hacmi NiCl₂ (445±7) ve KCl (450±5) ile yapılan gazlaştırmalardan elde edilmiştir. Bu iki katalizör arasında toplam gaz miktarı bakımında önemli bir fark yoktur. Mevcut fark rasgele hatadan kaynaklanmış olabilir. Kullanılan diğer katalizör olan NaCl'den elde edilen toplam gaz miktarı 420±24 mL' dir. Toplam gaz miktarı açısından sıralama KCl≥NiCl₂>NaCl şeklindedir. Kullanılan katalizörler hidrojen verimleri açısından incelendiğinde bu sıranın farklılık gösterdiği gözlenmiştir. En yüksek hidrojen verimi 8,5±0,1 mol/kg ile NaCl' e aittir. NiCl₂ ile yapılan deneyde elde edilen hidrojen miktarı 8,3±0,1 mol/kg' dır. Bu 3 katalizör arasında 7,3±0,1 mol/kg ile KCl en düşük hidrojen verimine sahiptir. Elde edilen sonuçlar hidrojen verimi açısından sıralamanın NaCl≥NiCl₂>KCl şeklinde olduğunu göstermektedir. Aynı anyona sahip katalizörlerin gazlaştırma üzerindeki aktiflik sırası Na⁺>Ni⁺²>K⁺ şeklindedir. Klor anyonuna sahip metal katyonlar kıyaslandığında Na⁺ hidrojen verimini K⁺'ya göre daha fazla arttırdığı görülmektedir. NaCl ve KCl katalizörlerinin bulunduğu gazlaştırma deneylerinden elde edilen diğer gaz miktarlarına baktığımızda CO miktarında bir düşüş görürken NiCl₂ ile yapılan gazlaştırmada bu düşüşün CO₂ miktarında olduğu görülmektedir. Ancak bir önceki bölümde kullanılan katalizörler K₂CO₃ ve Na₂CO₃ incelendiğinde, ki bu tuzlar da aynı karbonat anyonuna sahip metal katyonlardır, K₂CO₃ katalizörünün varlığında yapılan gazlaştırma sonucu elde edilen hidrojen gazı veriminin (12,3±0,1 mol/kg) Na₂CO₃ varlığında elde edilen hidrojen gazı veriminde (11,9±0,1 mol/kg) fazla olduğu görülmektedir. Burada metal miktarları aynı olduğu halde anyonun değişmesi üretilen hidrojen miktarının yanı sıra metallerin aktiflik sırasını da değiştirmiştir. Buradan, sadece metal katyonların değil katalizörün yapısındaki anyonların da gazlaştırma üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Anyonların farklılaşması gazlaştırma prosesinde meydana gelen tepkimelerin mekanizmasının farklı bir yol izlemesine ve böylece oluşan ürünlerin miktarlarının değişmesine neden olmuş olabilir.

Aynı metal katyonunun farklı anyonlarla oluşturduğu bileşikler katalizör olarak kullanılmıştır. Çalışmanın bu kısmında, potasyum tuzları aynı şartlarda ve aynı metal oranlarında gazlaştırma deneylerinde katalizör olarak kullanılmıştır. Kullanılan tuzlar; KOH, K₂CO₃, KBr, KCl ve KNO₃ 'tır. Toplam gaz verimleri karşılaştırıldığında elde edilen miktarlar bu şekildedir; 555±7 mL (K₂CO₃), 480±5 mL (KOH), 450±5 mL (KCl), 435±7 mL (KBr) ve 428±38 mL (KNO₃). Katalizörsüz deneyle kıyaslandığında katalizörlü deneyler toplam gaz miktarında artışa neden olmuştur ve etki sırası K₂CO₃>KOH>KCl>KBr≥KNO₃ olarak belirlenmiştir. Katalizörlerin hidrojen gazı verimlerine bakıldığında en yüksek hidrojen gazı miktarı 11,9±0,1 mol/kg ile K₂CO₃'e aittir. Ardından 9,2±0,1 mol/kg ile KOH gelmektedir. KBr'ün hidrojen miktarı 7,4±0,1 mol/kg, KOH' in 7,3 mol/kg ve KNO₃'ın 7,0±0,1 mol/kg 'dır. Hidrojen verimlerine göre katalizörlerin etkinlik sırası K₂CO₃>KOH>KBr≥KCl≥KNO₃ şeklindedir. K₂CO₃ ve KOH diğer katalizörlere göre daha fazla etkinlik göstermiştir. Katalizörlerin gazlaştırma proseslerinde izledikleri mekanizmalar hakkında çok net bilgiler mevcut değildir. K₂CO₃ için önerilen mekanizma aşağıdaki gibidir. KOH'ın izleyebileceği mekanizmanın da K₂CO₃'ın izlediği mekanizma üzerinden gerçekleşmesi mümkündür. KBr, KCl, KNO₃ katalizörleri için mevcut bir mekanizma önerilememiştir.



Aynı metalin farklı tuzlarının gazlaştırmada farklı etki göstermesi birkaç yönden incelenebilir. Bunlar; farklı anyonların kendilerine has tepkime

mekanizması izlemesi, katalizör olarak kullanılan tuzların asitlik–bazlık durumu, süperkritik ortamda kararlılık ve çözünürlüktür.

Metal tuzlarının kararlılığı erime noktaları dikkate alınarak sıralanabilir. Anyon katyon büyüklükleri birbirine ne kadar yakın olursa oluşan bileşik o kadar kararlı olur ve kararlılık erime noktası ile doğru orantılıdır. Kullanılan katalizörlerin erime noktaları 890°C (K_2CO_3), 770°C (KCl), 734°C (KBr), 360°C (KOH), 334°C (KNO_3)’dir. Bu sıralama KOH hariç hidrojen verimi etkinlik sıralamasıyla aynıdır. KOH katalizörünün izlediği mekanizmanın verimlilik açısından bir fark yaratmış olması ihtimalinden söz edilebilir.

Kullanılan katalizörlerin asitlik–bazlık özelliklerini gazlaştırma performansları yönünden karşılaştırıldığında: K_2CO_3 ve KOH ‘in bazik karakterde olduğu ve en yüksek hidrojen verimine sahip olduğu görülmektedir. KCl ve KBr tuzları hidrojen verimi bakımından birbirine çok yakın ve pH dereceleri 7’dir. En düşük hidrojen verimine sahip olan KNO_3 katalizörü diğerlerine kıyasla asidik özelliktedir ve pH’sı 6,2 dir. Bu sonuçlara bakılarak aynı metal katyonuna ait tuzların bazik karakteri arttıkça gazlaştırmada hidrojen verimi artar denilebilir. Formik asit ile yapılan deneyler bu sonucu destekler niteliktedir. Ortama asit ilavesi ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlarda bir katalitik etki gözlenmemiştir. Bunun aksine elde edilen gaz miktarı katalizörsüz gazlaştırmaya kıyasla azalmıştır.

4.7. Sıvı Ürünlerin GC–MS Analizleri

Çalışmanın bu bölümünde gazlaştırma deneylerinden sonra toplanan sulu faz analiz edilmiştir. Kömür, biyokütle ve kömür/biyokütlenin gazlaştırılmasından elde edilen sıvı ürünlerin bileşimleri Çizelge 4.9’da gösterilmektedir

Çizelge 4. 9. Kömür ve biyokütlenin tek başına ve karışımlarının birlikte gazlaştırılmasının sonucu oluşan sıvı fazın GC-MS analiz sonuçları.

RT	Bileşik	Formül	Alan yüzdesi, %			
			Kömür	Biyokütle	Kömür/ biyokütle	Kömür/ biyokütle/ K ₂ CO ₃
17.67	Piridin	C ₅ H ₅ N	–	–	–	0,3
14.71	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	–	2,9	–	–
21.07	Fenol	C ₆ H ₅ OH	17,2	14,2	11,4	80,4
22.63	2-asetil-5-metilfuran	C ₇ H ₈ O ₂	–	3,3	–	–
31.92	2,6-Dimetilfenol	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ OH	–	–	2,0	–
32.72	3-Metilfenol	CH ₃ C ₆ H ₄ OH	50,7	17,7	8,2	6,6
34.02	3-Etilfenol	C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ OH	1,4	4,2	2,3	–
34.82	4-Metilfenol	CH ₃ C ₆ H ₄ OH	30,2	49,6	19,4	2,7
35.72	4-Etilfenol	C ₂ H ₅ C ₆ H ₄ OH	–	–	41,5	7,0
36.52	Naftalin	C ₁₀ H ₈	0,5	–	0,5	–
37.35	3,4-Dimetilfenol	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ OH	–	–	3,7	–
37.62	4'-Metilasetofenon	CH ₃ C ₆ H ₄ COC ₃	–	–	–	0,1
39.87	2,4-Dimetilfenol	(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ OH	–	–	–	1,9
41.51	2-Etil-5-metilfenol	C ₉ H ₁₂ O	–	4,7	3,7	0,1
41.95	2-İndanon	C ₉ H ₈ O	–	3,4	1,6	0,7
45.49	2-Metil-6-(2-profenil) fenol	C ₁₀ H ₁₂ O	–	–	3,7	0,2
55.48	2-Hidroksnaftan	C ₁₀ H ₇ OH	–	–	1,9	–

Sıvı ürünler esas olarak alkil fenollerden ve bunların türevlerinden oluşmaktadır. Analiz, –meta–, –para– ve –orto kresollerin en bol bulunan bileşenler olduğunu ortaya çıkarmıştır. Kresollerin oluşturduğu pik alanlarının yüzdeleri en yüksek olanlardır. Biyokütle gazlaştırma deneylerinde, sıvı üründeki fenolik türev bileşenlerinin çeşitliliği daha fazlaydı. Hammadde karışımında kömür varlığında naftalin ve 2-hidroksi naftalin dahil olmak üzere yeni bileşikler gözlenmiştir. K₂CO₃ ile gazlaştırmadan sonra geriye kalan sıvıda en bol bulunan ürün fenoldür. Kömür ve biyokütle arasındaki uçucu içerik ve yapısal özelliklerdeki farklılık nedeniyle, gözenek yapısı süreçten etkilenmiştir (Wei ve ark, 2008). Lignoselülozik biyokütle, selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç ana biyopolimerden oluşmaktadır. Yapıyı oluşturan her bileşen kendine özgü ve

karmaşık bir yapıya sahiptir. Lignin, değişen derecelerde metoksilasyona sahip fenilpropanoid monomerlerden oluşan düzensiz bir polifenolik biyopolimer olan büyük, karmaşık ve heterojen bir aromatik makro molekül olarak biyosentezlenmektedir (Lin ve ark, 2002). Esas olarak metoksilasyon derecelerinde farklılık gösteren üç hidroksisinnamil alkol monomerinden, yani C-C bağları ve eterlerle ilgili sinapil, koniferil ve p-kumaril alkollerden türetilmektedir (Wang ve ark, 2014). Kömür, farklı formlarda farklı alifatik ve eterler ile bağlanan aromatik halka kümeleri biçimindeki fonksiyonel grupların bir koleksiyonu olarak tanımlanır ve bu nedenle biyokütle için ayrışma çok daha kolay olabilir. Aynı koşullar altında yapılan deneylerin sonuçları, biyokütlenin GE'sinin kömürden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, kömür ve biyokütlenin birlikte gazlaştırılmasında, biyokütlenin kömürden önce ayrıştırılması öngörülmektedir.

4.8. Yardımcı Çözücülerin Gazlaştırma ve Hidrojen Verimine Etkisi

Süperkritik akışkanlar düşük viskozite ve yüksek difüzyon katsayıları nedeniyle organik maddeleri iyi bir şekilde çözme gücüne sahiptirler. Literatürde kömürden organik maddelerin ekstraksiyonu için çeşitli alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, alkoller ve heterosiklik bileşikler vb. çözücüler kullanılmıştır (Garcia ve ark, 2004; Torrente ve Galán, 2010; Owczarek ve Blazej, 2003; Zhao ve ark, 2010; Kolak ve Burruss, 2014; Sun ve ark, 2014; Lifshits ve ark, 2012; Guo ve Jin, 2013). Tetralin, hidrojen verici özelliği nedeniyle genellikle kömürün sıvılaştırılmasında kullanılan bir çözücüdür (Adschiri ve ark, 1996). Süperkritik su, çevresel ve teknolojik güvenlik açısından benzersiz bir çözücüdür (Kashimura ve ark, 2004; Han ve ark, 2015; Wu ve ark, 2009). Toluene, çeşitli kömür dönüştürme işlemlerinde elde edilen düşük kaynama noktalı fraksiyonların bol bir bileşenidir ve ulaşılabilen bir kritik sıcaklığa (318,6°C), basınca (4,11 MPa) ve yoğunluğa (0,292 g/cm³) sahiptir (Torrente ve Galán, 2010; Park ve ark, 2007; Owczarek ve Blazej, 2003; Hourcade ve ark, 2007). Bu çalışmada bu çözücülerin yanı sıra farklı

özelliklere sahip birçok yardımcı çözücü kullanılarak (NMP, Etanol, Aseton, THF.) gazlaştırmaya olan etkileri incelenmiştir.

Çalışmanın bu bölümünde, 8 farklı organik çözücünün birlikte gazlaştırma verimliliği üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Gazlaştırma verimliliği üzerindeki sinerjik etkiler, teorik toplam gaz hacminin deneysel değerlerle karşılaştırılmasıyla belirlenmiştir. Teorik değerler, çözücü ve kömür/biyokütle karışımlarının çözücü eklenmeden aynı deney koşulları altında ayrı ayrı gazlaştırılmasından elde edilen gaz hacimlerinin toplanmasıyla elde edilmiştir. Teorik ve deneysel değerler arasındaki fark, çözücü ve hammadde (kömür/biyokütle karışımı) arasındaki sinerjik etkileşimlere bağlanmıştır. Deneylerde kullanılan çözücü konsantrasyonları, reaktöre başlangıçta eklenen su hacminin (70,0 mL) %10'u olacak şekilde (7,0 mL) belirlenmiştir. Farklı çözücülerden elde edilen toplam gaz hacimleri ve ürün dağılımları Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11' de gösterilmektedir.

Çizelge 4. 10. 500°C sabit sıcaklıkta süperkritik su koşullarında kömür ve sorgumun birlikte gazlaştırılmasına ve ürün dağılımına farklı çözücülerin etkisi

Madde	Çözücü (7,0 mL)	Toplam gaz (mL)	Gaz kompozisyonu (%)								
			H ₂		CO		CH ₄		CO ₂		C ₂ H ₄
			%	mL	%	mL	%	mL	%	mL	%
Kömür/sorgum	—	419±15	38,0±3,2	159	6,9±1,1	29	19,9±0,3	83	35,1±2,4	147	te*
—	Tetralin	153±35	88,1±2,4	135	0,3±0,3	1	3,5±3,2	5	8,2±5,1	12	te
Kömür/sorgum	Tetralin	705±84	56,9±3,7	401	2,4±1,6	17	17,9±1,4	126	22,8±1,2	161	te
Sinerjik etki		150		106		−13		39		2	
—	THF	2650±56	24,0±0,6	635	29,3±1,2	776	24,6±1,1	924	11,9±2,5	315	10,3±0,3
Kömür/sorgum	THF	3400±141	31,2±0	1061	17,4±0,1	592	24,4±0,7	1054	20,4±0,6	693	6,6±0,3
Sinerjik etki		348		266		−213		48		231	
—	Aseton	120±14	43,7±0,1	52	10,0±2,5	12	32,8±3,8	39	14,0±1,7	17	te
Kömür/sorgum	Aseton	565±22	33,0±1,7	186	8,7±1,0	49	26,5±1,0	150	32±1,2	180	te
Sinerjik etki		43		−26		8		29		16	
—	Ksilen	28±4	41,4±3,0	12	10,9±0,9	3	28,1±5,0	8	19,8±8,8	5	te
Kömür/sorgum	Ksilen	437±29	42,2±8,0	184	5,2±1,8	23	19,2±1,8	84	33,4±4,0	146	te
Sinerjik etki		5		12		−9		−6		−6	

*te: tespit edilemedi [su: 70,0 mL; madde: 1,0 g (kkb); süre: 30 dk; kömür/sorgum oranı= 25/75]

Çizelge 4. 11. 500°C sabit sıcaklıkta süperkritik su koşullarında kömür ve sorgumun birlikte gazlaştırılmasına ve ürün dağılımına farklı çözücülerin etkisi

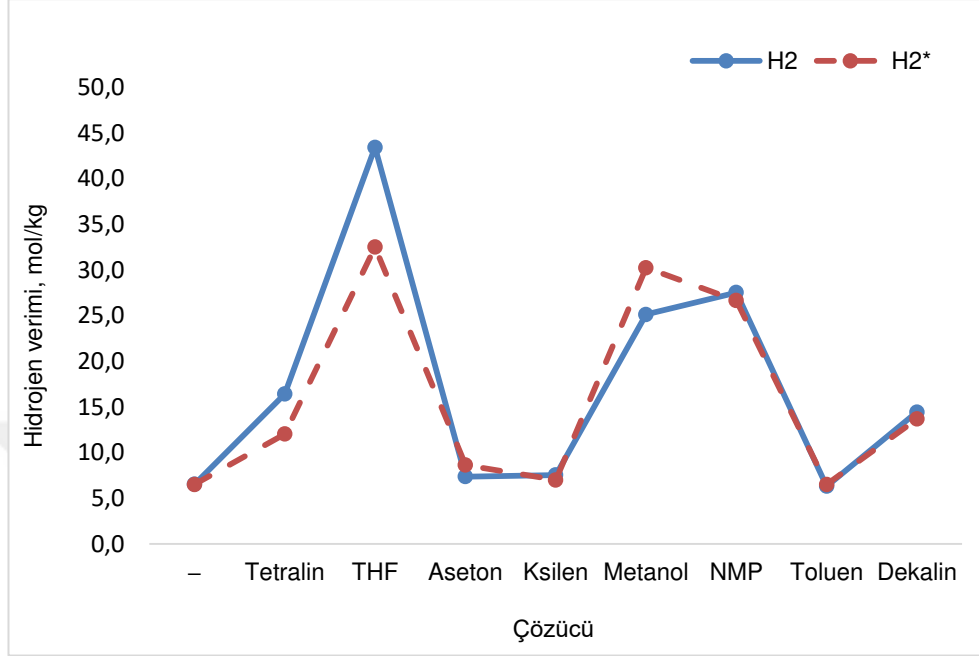
	Çözücü (7,0 mL)	Toplam gaz (mL)	Gaz kompozisyonu (%)								
			H ₂		CO		CH ₄		CO ₂		C ₂ H ₄
			%	mL	%	mL	%	mL	%	mL	%
Kömür/sorgum	—	419±15	38,0±3,2	159	6,9±1,1	29	19,9±0,3	83	35,1±2,4	147	te*
—	Metanol	903±11	64,3±2,5	580	4,4±0,7	40	17,1±1,4	154	14,3±0,4	129	te
Kömür/sorgum	Metanol	1143±31	53,7±0,4	614	5,7±0,6	64	18,8±1,2	215	21,9±0,7	250	te
Sinerjik etki		–163		–126		–5		–21		–26	
—	NMP	928±11	53,0±1,1	492	18,4±1,3	170	15,1±0,1	140	13,6±0,2	126	te
Kömür/sorgum	NMP	1843±60	36,5±1,1	673	20,4±0,5	375	23,4±0,5	431	19,8±1,1	364	te
Sinerjik etki		512		21		176		209		91	
—	Toluen	—	—	—	—	—	—	—	—	—	te
Kömür/sorgum	Toluen	413±18	37,4±1,4	154	7,1±1,1	29	20,5±0,2	85	34,7±0,4	143	te
Sinerjik etki		11		–6		0		3		–4	
—	Dekalin	435±7	40,3±0,4	175	7±0,4	30	40±1,1	174	6±0,9	26	6,7±0,1
Kömür/sorgum	Dekalin	950±14	37,1±1,2	353	8,1±0,6	77	35,1±1,3	334	15,9±0,7	151	4,1±0,4
Sinerjik etki		113		19		18		77		–22	

te*: tespit edilemedi, [su: 70,0 mL; madde: 1,0 g (kbb); süre: 30 dk; kömür/sorgum oranı= 25/75, çözücü= 7,0 ml]

En yüksek toplam gaz hacmi THF ile yapılan gazlaştırmada (3400 ± 141 mL) elde edilmiştir. THF ile yapılan gazlaştırmada toplam gaz hacmi için teorik ve deneysel değerler arasındaki fark 348 mL'dir. İkinci en yüksek toplam gaz hacmi ise NMP ile elde edilmiştir. Toplam gaz hacminin deneysel ve teorik değerleri arasındaki fark NMP için yaklaşık 512 mL'dir. Bu farklar göz önünde bulundurulduğunda NMP'nin hammaddeyi gaz ürününe dönüştürmede sunduğu katkının THF'e nazaran daha fazla olduğu söylenebilir. Bu sonuç, NMP 'nin THF'e nazaran daha yüksek olan kömür ekstraksiyon potansiyeline bağlanabilir (Sönmez ve ark, 2018; Tian ve ark, 2010). Ekstraksiyon sırasında kömür molekülleri çözücü molekülleri ile etkileşir, çar ve çözücü arasındaki bu etkileşimler yoluyla çözücü, kömür matrisine difüze olur ve kömür moleküllerinin ayrışmasıyla sonuçlanan çar makro molekülleriyle birleşir. Kömür-çözücü etkileşimlerini belirleyen en önemli özelliklerden biri, çözücünün elektron verici ve alıcı özellikleridir. NMP ve THF gibi azot ve oksijen içeren çözücüler iyi elektron vericilerdir, dolayısıyla kömür ekstraksiyonu için yüksek potansiyele sahiptirler. Her iki çözücü de kömür molekülleri ile etkileşime girmektedir ancak NMP ile gazlaştırma sırasında gözlenen toplam gaz hacmini artırıcı sinerjik etkilerin daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Literatürde yapılan çok sayıda çalışma, NMP'nin kömür ekstraksiyon veriminin THF'den daha fazla olduğunu göstermektedir. Bu çalışmalarda NMP'nin daha etkili olmasının nedeni, THF'nin daha düşük kaynama noktalı bir çözücü olması ve heteroatom olarak oksijen içermesine bağlanmıştır (Sharma, 2018) THF molekülünde bir heteroatom olarak oksijenin varlığı, daha düşük elektron verme kapasitesine ve zayıf asit-baz etkileşimlerine yol açar. Sonuç olarak NMP kullanılan gazlaştırma ortamında çözücü ve kömür arasındaki etkileşimlerin daha fazla olduğu söylenebilir. NMP varlığında kömür makro moleküllerinin daha iyi çözünmesi nedeniyle daha yüksek gazlaşma verimi elde edilmiştir. THF ve NMP dışındaki çözücülerin ilavesi ile yapılan gazlaştırmalarda toplam gaz hacimleri açısından önemli bir sinerjik etki gözlenmemiştir. Bu çözücülerle birlikte gazlaştırma işlemlerinde elde edilen gaz hacimleri, genellikle

çözücü ve hammaddenin ayrı ayrı gazlaştırmalardan elde edilen gaz hacimlerinin toplamıdır. Bu durumda bu çözücülerin gazlaştırmaya olumlu katkı sağlamadığı varsayılabilir. Ancak bu, çözücü ile kirlenmiş atık suların gazlaştırma için kullanılamayacağı anlamına gelmez. Çalışmanın sonuçları, çözücü moleküllerinin kömür/biyokütle gibi gazlaştıklarını göstermiştir. Dolayısı ile bu durum, gazlaştırma işleminde gazlaştırıcı ajan olarak organik çözücüler içeren atık suların kullanılmasına olanak sağlayabilir. Bu durumda çözücü ile kirlenmiş atık su hem gazlaştırma ajanı olarak görev yapacak, hem de çözücü molekülleri gazlaştırılarak gaz ürünlere dönüşecektir.

Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11’ de de görüldüğü gibi her deneyde ürün gazları farklı oranlarda H_2 , CO_2 , CO ve CH_4 ’ten oluşmaktadır. Bu çalışmanın ana araştırma konusu yüksek verimde hidrojen üretimi olduğundan, farklı çözücülerin gazlaştırılmasından elde edilen hidrojen verimleri belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Deneysel ve teorik hidrojen verimleri, hidrojen verimine yönelik sinerjik etkileşimleri belirlemek için karşılaştırılmıştır. Teorik ve deneysel değerler arasındaki fark, hidrojen üretimine yönelik sinerjik etkileşimlere atfedilmiştir.



Şekil 4. 22. Farklı yardımcı çözücülerle elde edilen deneysel ve teorik hidrojen verimlerinin karşılaştırılması.

Teorik ($32,5 \pm 1,2$ mol H_2 /kg hammadde) ve deneysel ($43,4 \pm 1,2$ mol H_2 /kg hammadde) hidrojen verimleri arasındaki en büyük fark, yardımcı çözücü olarak THF kullanılarak elde edildi. Çizelgeden görülebileceği gibi, maksimum hidrojen verimi de THF ile elde edilmiştir. Böylece, yüksek verimde hidrojen üretimi amacına yönelik olarak, maksimum hidrojen verimine ulaşmak için en etkili çözücü THF seçilmiştir. Tetralin ile teorik ($12,0 \pm 2,0$ mol H_2 /kg hammadde) ve deneysel ($16,4 \pm 1,7$ mol H_2 /kg hammadde) hidrojen verimleri arasında yaklaşık $4,0 \pm 0,3$ mol H_2 /kg hammadde farkı da gözlemlendi. Bu sonuç tetralin ve kömür/biyokütle karışımı arasında da gazlaştırma işlemi sırasında hidrojen üretimini artırmaya yönelik sinerjik etkileşimler olduğunu göstermektedir.

Toplam hammadde ve kükürt dönüşümleri hesaplanarak farklı çözücülerin hammadde ve kükürt dönüşümleri üzerindeki etkileri de belirlenmiştir. Kükürt varlığı, kömür kullanımını engelleyen ana faktörlerden biridir. Kömür içeriğindeki

kükürt, yanma süreçlerinde H_2S ve kükürt dioksit oluşumuna neden olabilir. Gazlaştırma prosesinde reaksiyon ortamındaki oksijen konsantrasyonunun yanmaya nazaran daha düşük olması nedeniyle gazlaştırma ile H_2S oluşumu azaltılabilir ancak gazlaştırma sonucu oluşan H_2S 'nin yine de uzaklaştırılması gerekir. Sıkı çevre düzenlemeleri göz önüne alındığında, ciddi bir hava kirleticisi olan kükürt dioksit emisyonlarının engellenmesi için yüksek kükürtlü kömür kullanımı ciddi kısıtlamalara tabidir ve kükürt giderme için temiz kömür teknolojilerinin geliştirilmesi dünya çapında önem kazanmaktadır (Baruah ve Khare, 2007). Kömürdeki inorganik kükürt esas olarak pirit yapısında bulunur. Organik kükürt içeriği ise esas olarak tiyofen, merkaptan, sülfö-eter, sülfon ve sülfoksitten oluşmaktadır. Kömürdeki organik kükürtün yapısı karmaşıktır ve genellikle kömürün aromatik yapılarında kırılması zor olan hidrojen bağları ve π - π bağları gibi moleküller arası kuvvetlerle kovalent olarak bağlanır (Xu ve ark, 2020). Çan linyitinin kükürt içeriği % 5,6'dır (Çizelge 3.1).

Çalışmanın bu kısmında kömürdeki kükürtün tamamının H_2S 'ye dönüştürüldüğü varsayılarak, deneyler sonunda çöken CdS miktarından yola çıkılarak farklı çözücülerin kükürt dönüşümü üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Toplam hammadde dönüşümü ve kükürt dönüşümü değerleri Çizelge 4.12 'de verilmiştir. Dönüşüm değerleri aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\% S \text{ dönüşümü} = \frac{CdS \text{ olarak çöktirilen } S \text{ kütlesi (g)}}{hammaddedeki S \text{ kütlesi (g)}} \times 100$$

$$TD = [\text{reaktöre yüklenen g hammadde(kkb)} - g \text{ çar (kkb)}] \times 100$$

Çizelge 4. 12. Farklı çözücülerle gazlaştırmalardan elde edilen toplam hammadde dönüşümü ve kükürt dönüşüm değerleri

%	—	Tetralin	THF	Aseton	Ksilen	Metanol	NMP	Toluen	Dekalin
Toplam Dönüşüm	82,1±0,2	91,0±0,6	98,2±0,5	82,1±0,3	83,3±0,6	82,0±0,7	96,1±0,7	82,3±0,6	84,2±0,3
S Dönüşümü	55.8±0,8	88.5±0,7	99.4±0,9	60.2±0,8	58.4±1,1	52.4±0,8	98.5±0,7	73.8±0,6	55.7±10,9

Toplam dönüşüm açısından en yüksek verimin elde edildiği 3 çözücü sırasıyla THF, NMP ve tetralindir. Yukarıda bildirildiği gibi, THF ve NMP ile elde edilen toplam gaz hacimleri de en yüksek olmuştur. Bu durumda, toplam gaz hacminde gözlemlenen olumlu etkiler bu çözücülerin hammadde dönüşümünü arttırmasına bağlanabilir. Gazlaştırma sırasında hammaddedeki kükürtün uzaklaştırılmasında en etkili üç çözücüde sırasıyla THF, NMP ve tetralin olması, bu çözücülerin kömürün yapısındaki kükürt içeren türlerin dönüştürülmesinde de etkili olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, THF ve NMP kullanımı ile gazlaştırma prosesinde hem toplam gaz dönüşümünün artırılabilceğini hem de kömür–biyokütle karışımından kükürtün uzaklaştırılabilceğini göstermiştir.

4.8.1. Yardımcı Çözücü Varlığında Katalizör Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde, yardımcı çözücü ile birlikte K_2CO_3 ve K_2CO_3/CaO kombinasyonu kullanılarak gazlaştırma deneyleri yapıldı. K_2CO_3 , özellikle kömür gazlaştırmada hidrojen verimliliğini artırmak için yaygın olarak kullanılan üstün bir katalizördür. CaO , biyokütlenin termal dönüşümü üzerindeki etkilerinden dolayı gazlaştırma çalışmalarında CO_2 tutucu olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda, kömür gazlaştırmayı katalize eden katran

kırmayı teşvik etmede ve hidrojen üretimini arttırmada etkili olduğu da yaygın olarak bilinmektedir. Çalışmanın bu bölümünde kütlece %25 kömür içeren 1,0 g (kkb) kömür/sorgum karışımı 14,0 mL NMP (%20 NMP'ye tekabül etmektedir) ve 70,0 mL su ile ve K_2CO_3 katalizörü ve K_2CO_3/CaO katalizör kombinasyonunun eşliğinde gazlaştırılmış ve katalizörlerin gazlaşma ve hidrojen verimine etkileri incelenmiştir. Ayrıca katalizör K_2CO_3/CaO kombinasyonu ile CO_2 tecridi hedeflendiğinden, gazlaştırmadan elde edilen gaz karışımlarının CO_2 içerikleri de değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.13'te farklı katalizörlerle elde edilen toplam gaz hacimleri, gaz ürünlerin karışımdaki yüzdeleri ve hidrojen verimleri verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde katalizör varlığında artan toplam gaz hacimleri ve hidrojen verimleri çok daha yüksek değerlere ulaşmıştır. Tek başına K_2CO_3 , hidrojen verimliliğini artırmak için çok etkili bir katalizördür. Her iki çözücü için de K_2CO_3 kullanımı, hem ürün gaz içeriğinde hidrojen fraksiyonlarında (THF için %31,2±0,1'den %41,3±1,4'e; NMP için %36,5±1,1'den %52,8±1,6'ya), hem de hidrojen verimliliğinde (THF için 43,4±0,1 mol H_2/kg hammaddeden 63,6±1,7 mol H_2/kg hammaddeye; NMP için 27,5±0,1 mol H_2/kg hammaddeden 60,6±1,6 mol H_2/kg hammaddeye kadar) bir artışa neden olmuştur. K_2CO_3 'ün hidrojen verimliliği üzerindeki etkisi, NMP çözücü sürenin kullanıldığı gazlaştırmada THF'ye göre daha fazla olmuştur. Ürün gazının CO_2 içeriğini azaltmak için K_2CO_3 'ün CaO ile kombinasyonları ile yapılan gazlaştırmalarda hem THF hem de NMP için ürün gazlarının hidrojen gazı yüzdelerinde neredeyse %10'luk bir artış gözlemlenmiştir (THF için %41,3±1,4'ten %52,2±2,1'e; NMP için %52,8±1,6'dan %62,5±1,3'e). Bu durum hidrojen verimlerine de (mol H_2/kg hammadde) yansımıştır. K_2CO_3/CaO kombinasyonu, THF ile yapılan gazlaştırmada hidrojen verimini 63,6±1,7'dan 68,7±0,1'ye ve NMP ile yapılan gazlaştırmada ise 60,6±1,6 mol H_2/kg hammaddeden 71,2±0,1 mol H_2/kg hammaddeye yükseltmiştir.

Çizelge 4.13. 500°C sabit sıcaklıkta süperkritik su koşullarında kömür ve sorgumun birlikte gazlaştırılmasına ve ürün dağılımına NMP (yardımcı çözücü) THF–K₂CO₃ (%3)–CaO (2 g) etkisi

Kömür/ sorgum	Çözücü (7,0 mL)	Katalizör	Toplam gaz (mL)	Gaz kompozisyonu (%)										Dönüşüm
				H ₂		CO		CH ₄		CO ₂		C ₂ H ₄		
				%	mL	%	mL	%	mL	%	mL	%	mL	
+	—	—	419±15	38,0±3,2	159	6,9±1,1	29	19,9±0,3	83	35,1±2,4	147	te*	te	55,8±1,8
—	NMP	—	928±11	53,0±1,1	492	18,4±1,3	171	15,1±0,1	144	13,6±0,2	126	te	te	te
+	NMP	—	1843±60	36,5±1,1	673	20,4±0,5	376	23,4±0,5	431	19,8±1,1	365	te	te	98,5±1,7
+	NMP	K ₂ CO ₃	2805±78	52,8±1,6	1481	2,3±0,5	65	19,7±0,6	553	25,3±0,6	710	te	te	99,0±1,6
+	NMP	K ₂ CO ₃ /CaO	2785±35	62,5±1,3	1741	1,6±0,1	45	19,3±0,9	537	16,8±2,2	468	te	te	99,1±1,3
+	—	—	419±15	38,0±3,2	159	6,9±1,1	29	19,9±0,3	83	35,1±2,4	147	te	te	55,8±1,8
—	THF	—	2650±56	24,0±0,6	635	29,3±1,2	776	24,6±1,1	652	11,9±2,5	315	10,3±0,3	273	te
+	THF	—	3400±141	31,2±0,1	1061	17,4±0,1	592	24,4±0,7	1054	20,4±0,6	693	6,6±0,3	224	99,4±1,9
+	THF	K ₂ CO ₃	3765±50	41,3±1,4	1555	3,1±2,0	117	22,2±1,6	836	28,6±1,4	1077	4,8±1,7	181	99,5±1,4
+	THF	K ₂ CO ₃ /CaO	3215±163	52,2±2,1	1678	1,4±0,0	45	22,8±0,4	733	17,8±2,5	572	6,1±0,1	196	99,5±1,9

te* : tespit edilemedi, [su: 70,0 mL su; madde: 1,0 g (kkb); süre: 30 dk; kömür/sorgum oranı= 25/75]

CaO'nun bulunduğu gazlaştırmalarda ürün gazındaki CO₂ konsantrasyonlarında da azalma gözlenmiştir. NMP ile yapılan gazlaştırmada ürün gazının K₂CO₃ katalizörü varlığında %25,3±0,6 olan CO₂ oranı, K₂CO₃/CaO kombinasyonu ile %16,8±0,2'ye düşmüştür. Benzer şekilde, THF ile yapılan gazlaştırmada K₂CO₃/CaO eşliğinde ürün gazının CO₂ yüzdesi %28,6±1,4'ten %17,8±0,5'e düşmüştür. K₂CO₃ ve CaO kombinasyonu, gazlaştırma sırasında CO₂ emisyonlarını azaltmakla kalmamış, aynı zamanda hidrojen verimini de önemli ölçüde arttırmıştır. Ürün gazındaki CO₂ yüzdesinin azalmasıyla H₂ yüzdesinin artması beklenen bir durumdur. Ancak ürün gazındaki CO₂'nin azalması ile aynı zamanda deneylerde elde edilen gazın toplam hacmi de azalmaktadır. Deney sonuçları, kombine katalizör K₂CO₃/CaO ile birlikte üründeki toplam gaz hacminin azalmasına rağmen hidrojen veriminin arttığını göstermektedir. Buna göre, katalizör içeriğinde CaO'nun varlığı hem CO₂'de bir azalmaya hem de hidrojen verimliliğinde artışa neden olmuştur. Bu durum, CaO'nun katran oluşumunu engelleyici etkisine atfedilmiştir. Bu sonuçlar, CaO ve diğer metal tuzları arasında sinerjik etkileşimlerin oluştuğunu, bunların sadece hidrojen üretimi üzerinde değil, aynı zamanda CO₂ tutma kabiliyeti üzerinde de etkili olduğunu göstermektedir.

4.8.2. Yardımcı Çözücü Konsantrasyonunun Gazlaşmaya Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde, gazlaştırmada su ile birlikte kullanılan NMP ve THF çözücülerinin konsantrasyonları değiştirilmiş ve farklı çözücü konsantrasyonların gazlaştırma verimliliği (üretilen toplam gaz miktarları izlenerek) ve ürün gaz dağılımı üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir.

NMP konsantrasyonu %20'ye çıkarıldığında, deney sonuçlarındaki en önemli değişiklik toplam gaz hacminde gözlenmiştir. NMP konsantrasyonu %20'ye çıkarıldığında, üretilen toplam gaz hacmi 419±15 mL'den 3420±185 mL'ye çıkmıştır. Toplam gaz miktarındaki en büyük artış %10 ile %20 arasında gözlenmiştir. Konsantrasyon arttıkça, toplam gaz hacminin teorik ve deneysel

değerleri arasındaki fark da artmaktadır. Sonuç artan NMP konsantrasyonları ile toplam gaz oluşumunu arttırıcı sinerjik etkilerin çoğalmasına atfedilebilir. Gaz karışımlarının hidrojen içeriği incelendiğinde, NMP konsantrasyonunun %10'dan %20'ye çıkarılmasıyla ürün gazının hidrojen içeriğinin $36,5 \pm 1,1$ 'ten $28,6 \pm 1,4$ 'ya azaldığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte ürün gazındaki CO oranında yaklaşık %9'luk bir artış ve CO₂ konsantrasyonunda yaklaşık %4'lük bir azalma olmuştur. Diğer konsantrasyon değerlerinde ürün gazlarının hidrojen içerikleri açısından anlamlı bir fark gözlemlenmemiştir. NMP konsantrasyonundaki değişiklikten etkilenen ürünler CO ve CO₂ idi. NMP konsantrasyonu arttıkça, ürün gazının karbon monoksit içeriği %6'dan %20'ye yükseldi ve metan içeriği %19,9'dan %26,6'ya yükseldi, ancak artış hızı daha yavaştı.

Çalışmanın ilk bölümünde en yüksek hidrojen verimi THF ile elde edilmiştir ancak gazlaştırma deneyleri sırasında kapalı reaktörde artan THF konsantrasyonları aşırı yüksek basınçlara neden olmuştur. Bu nedenle operasyon güvenliği nedeniyle THF konsantrasyonları ancak %10'a kadar arttırılabilmektedir. THF konsantrasyonu %3'ten %5'e arttırıldığında, toplam gaz hacmi 945 ± 78 mL'den 1200 ± 42 mL'ye yükselmiştir. Gaz ürünü bileşimi açısından iki konsantrasyon arasında önemli bir fark bulunmamıştır THF konsantrasyonunun %10'a çıkarılmasıyla toplam gaz hacminin neredeyse üç katına çıktığı gözlemlenmiştir. Elde edilen gaz karışımının CO₂ oranının da $26,3 \pm 0,2$ 'den $20,4 \pm 0,1$ 'e azaldığı görülmektedir. Bu azalma, diğer gaz ürünlerinin (H₂, CH₄, CO) her birinde yaklaşık %2'lik artışlarla karşılanmıştır. Haricinde THF konsantrasyonun %10'a çıkarılmasıyla ürün gazının bileşiminde anlamlı bir fark gözlemlenmemiştir. Bu, THF konsantrasyonunun artmasıyla birlikte kömür/biyokütle matrisi içinde ekstrakte edilen ara ürünlerin miktarının artmasına bağlanmıştır (Çizelge 4.14 ve Çizelge 4.15).

Çizelge 4. 14. 500°C sabit sıcaklıkta süperkritik su koşullarında kömür ve sorgumun birlikte gazlaştırılmasına ve ürün dağılımına farklı oranlarda NMP (yardımcı çözücü) etkisi

	Çözücü (NMP) mL	Toplam gaz (mL)	Gaz kompozisyonu (%)								
			H ₂		CO		CH ₄		CO ₂		dönüşüm
			%	mL	%	mL	%	mL	%	mL	%
Kömür/sorgum	—	419±15	38,0±3,2	159	6,9±1,1	29	19,9±0,3	83	35,1±2,4	147	76,1±2,1
—	% 20 (14,0 mL)	2177±186	32,7±0,2	712	34,6±1,1	753	21,3±2,1	464	11,5±0,9	250	te*
Kömür/sorgum	% 20 (14,0 mL)	3420±184	28,6±0,3	978	29,8±2,1	1019	26,6±0,6	910	15,0±1,9	513	84,5±1,5
Sinerjik etki		831		107		237		363		116	
Kömür/sorgum	—	419±15	38,0±3,2	159	6,9±1,1	29	19,9±0,3	83	35,1±2,4	147	76,1±1,1
—	% 10 (7,0 mL)	928±11	53,0±1,1	492	18,4±1,3	171	15,1±0,1	144	13,6±0,2	126	te
Kömür/sorgum	% 10 (7,0 mL)	1843±60	36,5±1,1	673	20,4±0,5	376	23,4±0,5	431	19,8±1,1	365	83,8±3,1
Sinerjik etki		513		22		176		204		92	
Kömür/sorgum	—	419±15	38,0±3,2	159	6,9±1,1	29	19,9±0,3	83	35,1±2,4	147	76,1±2,1
—	%5 (3,5 mL)	535±21	52,2±3,6	279	20,0±2,1	107	16,8±1,6	90	11,1±0	59	te
Kömür/sorgum	%5 (3,5 mL)	1237±15	39,0±1,4	482	17,2±0,4	213	23,5±0,2	291	20,3±1,7	251	79,2±1,7
Sinerjik etki		300		44		77		118		45	
Kömür/sorgum	—	419±15	38,0±3,2	159	6,9±1,1	29	19,9±0,3	83	35,1±2,4	147	76,1±4,1
—	% 3 (2,1 mL)	350±14	61,8±0,4	216	14,5±0,1	51	13,1±0,1	46	10,8±0,4	38	te
Kömür/sorgum	% 3 (2,1 mL)	965±71	39,6±0,6	382	13,6±0,3	131	22,6±0,1	218	24,3±0,3	234	81,2±0,9
Sinerjik etki		213		0		51		89		49	

te*: tespit edilemedi

[su: 70,0 mL; madde: 1,0 g (kkb); süre: 30 dk; kömür/sorgum oranı= 25/75]

Çizelge 4. 15. 500°C sabit sıcaklıkta süperkritik su koşullarında kömür ve sorgumun birlikte gazlaştırılmasına ve ürün dağılımına farklı oranlarda THF (yardımcı çözücü) etkisi

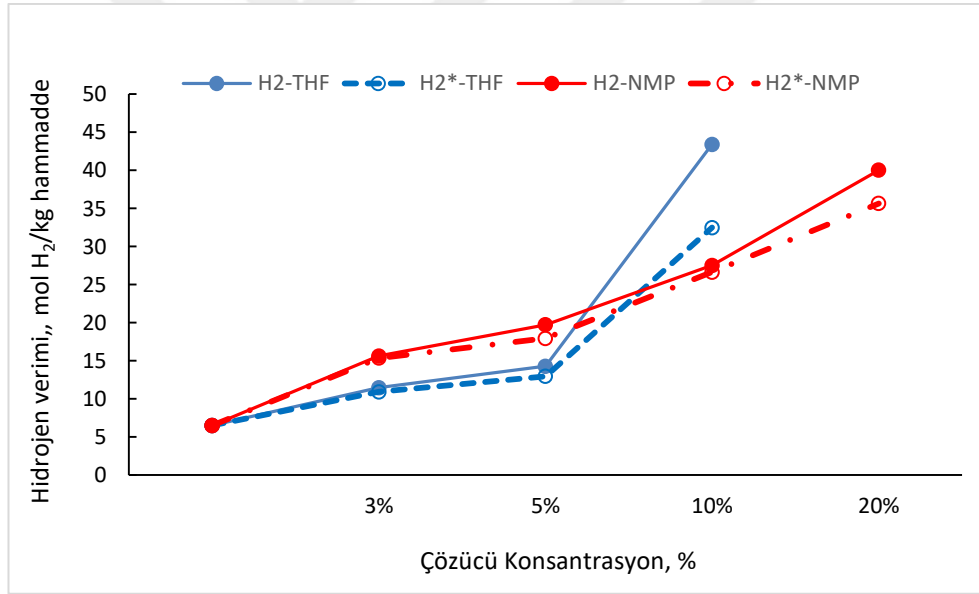
	Çözücü ü (THF) mL	Toplam gaz (mL)	Gaz kompozisyonu (%)										
			H ₂		CO		CH ₄		CO ₂		C ₂ H ₄		dönüşü m
			%	mL	%	mL	%	mL	%	mL	%	mL	%
Kömür/sorgu	—	419±15	38,0±3,	159	6,9±1,1	29	19,9±0,	83	35,1±2,	14	—	—	76,1±2,
—	%10	2650±56	24,0±0,	635	29,3±1,	77	24,6±1,	924	11,9±2,	31	10,3±0,	27	te*
Kömür/sorgu	%10	3400±14	31,2±0	106	17,4±0,	59	24,4±0,	105	20,4±0,	69	6,6±0,3	22	91,5±0,
Sinerjik etki		331		267		—		47		23		—	
Kömür/sorgu	—	419±15	38,0±3,	159	6,9±1,1	29	19,9±0,	83	35,1±2,	14	—	—	76,1±2,
—	%5	625±7	25,2±0,	158	25,4±1,	15	18,8±0,	118	15,7±2,	98	15,1±0,	94	te
Kömür/sorgu	%5	1200±42	29,1±0,	349	15,5±0,	18	22,4±0,	269	26,3±0,	31	6,8±0,1	82	85,5±3,
Sinerjik etki		156		32		—2		68		71		—	
Kömür/sorgu	—	419±15	38,0±3,	159	6,9±1,1	29	19,9±0,	83	35,1±2,	14	—	—	76,1±1,
—	% 3	485±7	22,3±4,	108	28,6±0,	13	18,8±1,	91	14,7±1,	71	15,8±1,	77	te
Kömür/sorgu	% 3	945±78	29,7±0,	281	16,2±0,	15	21,5±0,	203	26,2±1,	24	6,5±0,1	61	83,5±1,
Sinerjik etki		41		14		—		29		30		—	

te*; tespit edilemedi

[su: 70,0 mL; madde: 1 g (kkb); süre: 30 dk; kömür/sorgum oranı= 25/75]

Bu ara ürünlerin reaksiyon ortamına alınmasıyla birlikte gazlaşma veriminde artış meydana gelmiştir. Ayrıca THF’de reaksiyon ortamında gazlaşarak çeşitli radikaller ve ara ürünler oluşturmaktadır. Bu radikalik ara ürünlerin de bazı gazlaşma reaksiyonlarını başlatıcı ve bazı reaksiyonları da katran oluşturmada önce bitirme vb. etkileri olması muhtemeldir. Bu olası nedenle yüksek konsantrasyonda THF, gazlaştırma verimini arttırıcı bir etki yaratmıştır.

Yukarıda tartışıldığı gibi, farklı NMP konsantrasyonlarında ürün gazlarının hidrojen yüzdelğinde belirgin bir fark gözlenmemiştir. Ancak, aşağıdaki Şekil 4.23’ten de görülebileceği gibi, NMP konsantrasyonun %20’ye artmasıyla artan toplam gaz hacimleri ile birlikte hidrojen veriminde de artış olmuştur.



Şekil 4.23. Farklı THF ve NMP konsantrasyonlarında elde edilen hidrojen verimleri

%20 NMP konsantrasyonunda elde edilen hidrojen verimlerinin teorik ve deneysel değerleri arasında küçük bir fark vardır. Maksimum hidrojen verimi, 40,0 ($\pm 0,8$) mol H₂/kg değerinde %20’lik konsantrasyonda elde edilmiştir. THF için,

sinerjik etkiler, %3'lük bir konsantrasyonun üzerinde, ancak teorik verimlere çok yakın bir şekilde ortaya çıkmaya başlamıştır. %5'ten başlayarak hidrojen verimlerinin deneysel ve teorik değerleri arasındaki fark artmaya başlamaktadır. NMP ile %5 konsantrasyon değerinde elde edilen hidrojen veriminin THF'den daha yüksek olduğu görülmektedir (THF için $14,2 \pm 0,3$ mol H_2 /kg hammadde, NMP için $19,7 \pm 0,6$ mol H_2 /kg hammadde). Ancak her iki çözücünün %10'luk konsantrasyonları karşılaştırıldığında hem elde edilen hidrojen verimi hem de hidrojen veriminde gözlenen sinerjik etkiler THF için daha yüksektir. %10 THF konsantrasyonunda çözücüsüz gazlaştırma deneyinden elde edilen $6,5 \pm 0,2$ mol H_2 /kg 'lık hidrojen verimi $43,4 \pm 1,0$ mol H_2 /kg hammaddeye yükseltilmiştir. NMP'nin %20'ye kadar artan konsantrasyonları ile $40,0 \pm 0,1$ mol H_2 /kg hammadde hidrojen verimi elde edilmesine rağmen, yine de %10 THF konsantrasyonunda elde edilen hidrojen verimi kadar yüksek değildir. Bu durumda, THF, az miktarda çözücü ile yüksek hidrojen verimi elde etme potansiyeline sahiptir. Ancak çalışmanın bundan sonraki bölümünde yer alan katalizör çalışmaları, THF ile elde edilen hidrojen verimi daha yüksek olmasına rağmen, THF kullanılarak yapılan deneylerde üretilen yüksek basınç oluşması nedeniyle, operasyon güvenliği açısından NMP ile gerçekleştirilmiştir.

4.9. Kızgın Buhar ve Süperkritik Su Koşullarında Gazlaşma Verimlerinin Kıyaslanması

Süperkritik su koşullarındaki gazlaştırma deneyleri yüksek basınç altında gerçekleştirilmektedir. Yüksek basınçlarla yapılan prosesler daha dayanıklı ekipman gerektirmekle beraber daha yüksek güvenlik tedbirlerine de ihtiyaç duyulmaktadır. Kızgın buhar koşullarında yapılan proseslerde sistemin daha düşük basınçlarda olması sistemi daha cazip kılmaktadır. Bu nedenle, çalışmanın bu bölümünün amacı çözücülerin düşük basınçlarda gazlaştırma üzerindeki etkilerini incelemek ve gazlaştırma performanslarının daha da geliştirilip geliştirilemeyeceğini araştırmaktır. Çalışmada çözücü olarak sabit hacimde 14 mL

NMP, 30 mL su ile yardımcı çözücü olarak kullanılmıştır. Basınçlar 13,7–14,7 MPa aralığındadır. K_2CO_3 ve CaO yüksek gazlaştırma performanslarından dolayı katalizör olarak kullanılmıştır. Sonuçlar ayrıca 70,0 mL su kullanılan deneylerin sonuçlarıyla da karşılaştırılmıştır. Reaksiyon ortamında 70,0 mL su kullanıldığında reaktör içi basınç (29,7 MPa), süperkritik su basınçlarına karşılık gelen basıncın üzerindedir. Sonuçlar Çizelge 4.16' da verilmiştir. Çizelge 4. 16, ilk satırda sadece susuz NMP içeren reaksiyon ortamındaki toplam gaz miktarını, gaz ürün dağılımlarını, sinerjik etkileri ve toplam dönüşüm verilerini göstermektedir. Sadece NMP varlığında toplam gaz hacmi diğer sonuçlara göre daha yüksektir. Ancak bu gazın büyük çoğunluğu CO (%42,9±1,1) ve CH_4 'ten (44,6±1,5) oluşmaktadır. Ayrıca %11,5±0,5 hidrojen ve çok düşük miktarda CO_2 (%1,1±0,1) içerir. Bu, hidrojen üretiminden sorumlu olan ve suyun bir reaktif olarak katıldığı reaksiyonların, suyun yokluğunda gerçekleşmemesine bağlanmıştır. Su varlığında, katalizör kullanılmadan yapılan gazlaştırmada toplam gaz hacmi 5403±322 mL'den 4343±324'e düşmüştür. Ancak gaz hacmindeki bu azalma sadece ürün gaz dağılımında oluşan metan miktarında azalma ile sonuçlanmıştır. Gaz halindeki ürünlerdeki diğer gazların oranları ile ilgili olarak, hidrojen konsantrasyonu %11,5±0,5'ten %19,5±1,3'e, CO konsantrasyonu %42,9±1,1'dan %46,6±1,0'ya yükselmiştir ve CO_2 konsantrasyonu %1,1±0,1'den %5,7±0,6'e yükselmiştir. K_2CO_3 katalizörü kullanımı ile ürün gazının hidrojen içeriğinin %37,1±1,3'e yükseldiği ve CO içeriğinin %11,8±0,9'e düştüğü gözlemlenmiştir. Bu açıkça, K_2CO_3 'ün yukarıda tartışıldığı gibi hidrojen oluşumunda etkili olan su–gaz değişim reaksiyonunu katalize etmesinden kaynaklanmaktadır. K_2CO_3 varlığında, kızgın buhar koşullarında 83,8±0,1 mol H_2 /kg ile oldukça yüksek bir hidrojen verimi elde edilmiştir.

Çizelge 4. 16. 500°C sabit sıcaklıkta kömür ve sorgumun birlikte gazlaştırılmasına ve ürün dağılımına NMP (yardımcı çözücü) ve katalizör etkisi

	Katalizör	NMP (mL)	Su (mL)	Toplam gaz (mL)	Gaz kompozisyonu								
					H ₂		CO		CH ₄		CO ₂		Dönüşüm
					%	mL	%	mL	%	mL	%	mL	%
Kömür/sorgum	—	14	—	5403±322	11,5±0,5	621	42,9±1,1	2318	44,6±1,5	2410	1,1±0,0	59	te*
Kömür/sorgum	—	—	30	395±35	36,0±1,2	142	12,3±1,6	49	20,5±0,0	81	31,3±2,8	124	72,2±1,1
—	—	14	30	3212±366	18,5±0,6	594	56,3±1,2	1808	23,5±1,1	755	1,7±0,7	55	te
Kömür/sorgum	—	14	30	4343±324	19,5±1,3	847	46,6±1,0	2024	28,2±1,3	1225	5,7±0,6	248	79,3±1,3
Sinerjik etki				736		111		167		389		69	
Kömür/sorgum	—	14	30	4343±324	19,5±1,3	847	46,6±1,0	2024	28,2±1,3	1225	5,7±0,6	248	79,3±1,7
Kömür/sorgum	K ₂ CO ₃	14	30	5325±177	34,4±2,6	1832	18,7±4,0	996	30,7±0,9	1635	16,3±2,3	868	87,7±3,1
Katalitik etki				982		985		-1028		410		620	
Kömür/sorgum	K ₂ CO ₃ emdirilmiş	14	30	5515±7	37,1±1,3	2046	11,8±0,9	651	30,0±1,0	1654	21,2±0,4	1169	88,1±0,9
Katalitik etki				1172		1199		-1373		429		921	
Kömür/sorgum	—	—	70	419±15	38,0±3,2	159	6,9±1,1	29	19,9±0,3	83	35,1±2,4	147	76,1±2,1
—	—	14	70	2177±186	32,7±0,2	712	34,6±1,1	753	21,3±2,1	464	11,5±0,9	250	te
Kömür/sorgum	—	14	70	3420±184	28,6±0,3	978	29,8±2,1	1019	26,6±0,6	909	15,0±1,9	513	76,9±2,3
Sinerjik etki				824		107		237		362		116	
Kömür/sorgum	K ₂ CO ₃	14	70	4145±163	44,9±1,1	1861	4,3±0,0	178	23,8±0,1	986	27,1±1,0	1123	81,7±1,4
Katalitik etki				742		890		-840		81		616	
Kömür/sorgum	K ₂ CO ₃ emdirilmiş	14	70	4283±161	47,4±3,9	2030	4,4±2,9	188	25,0±0,5	1070	23,2±3,0	994	83,9±1,9
Katalitik etki				880		1059		-830		165		487	
Kömür/sorgum	K ₂ CO ₃ /CaO	14	70	4440±155	54,4±0,1	2415	2,8±0,2	124	21,4±0,5	950	21,5±0,8	954	te

te*; tespit edilemedi [1,0 g (kkb); süre 30 dk; kömür/sorgum oranı=25/75]

Su miktarı 70,0 mL'ye yükseltildiğinde katalizörsüz toplam gaz hacminin (3420 ± 184 mL) kızgın buhar koşullarında (4343 ± 324 mL) elde edilen değere göre daha düşük olduğu görülmüştür. Ancak gaz ürün içerikleri karşılaştırıldığında, bu koşullar altında elde edilen gazdaki hidrojenin yüzdesinin daha yüksek olduğu görülmektedir ($\%19,5 \pm 1,3$). CO oranı da 30 mL su varlığında gazlaştırmaya kıyasla daha düşüktür ($\%19,5 \pm 1,3$). Bu durum muhtemelen, Le Chetelier ilkesine dayalı olarak, su-gaz değişim reaksiyonu ve suyun reaksiyona girdiği diğer hidrojen oluşturan reaksiyonlarda reaktif suyun miktarındaki artışla birlikte oluşan H_2 'de meydana gelen artıştan ve reaksiyona giren CO'daki azalmadan kaynaklanmaktadır. Katalitik olmayan kızgın buhar koşulları altında hidrojen verimi $40,0 \pm 0,1$ mol H_2 /kg hammadde iken $34,7 \pm 0,1$ mol H_2 /kg hammadde olmuştur. 70,0 mL su varlığında K_2CO_3 katalizörü kullanıldığında 4283 ± 161 mL toplam gaz elde edilmiştir. 30 mL su ve K_2CO_3 kullanılan deneyde bu değer 5515 ± 7 mL'dir. Su miktarının artmasıyla toplam gaz hacminin azaldığı gözlenmiştir. Ancak gaz ürün içeriğindeki hidrojen oranları karşılaştırıldığında, 70,0 mL su varlığında ürün gazındaki hidrojen oranının $\%10$ daha fazla olduğu görülmektedir. 70,0 mL su kullanılarak yapılan deneyde CO oranı ise $\%4$ 'e kadar düşmüştür. Bu, yine, hidrojen oluşum reaksiyonlarında reaktif olarak yer alan su miktarındaki artışa bağlanmıştır. İki farklı koşulda elde edilen CO_2 ve CH_4 oranları karşılaştırıldığında 70,0 mL su varlığında ürün gazındaki CH_4 miktarının yaklaşık $\%5$ daha az, CO_2 oranının ise yaklaşık $\%2$ fazla olduğu görülmektedir. K_2CO_3 kullanılan koşullarda ürün gazı miktarı kızgın buhar ortamında daha yüksek iken, süperkritik su ortamında hidrojen oranı daha yüksek olduğu için ürün gazı daha az olmasına rağmen bu iki farklı koşulda elde edilen hidrojen verimi çok yüksek ve birbirine yakındır (30,0 mL için $83,8 \pm 0,1$; 70,0 mL için $83,1 \pm 0,1$). Kritik koşullara yakın koşullarda, iyonik ve radikalik reaksiyonlar rekabet eder, ancak süperkritik koşullar altında su, özellikle yüksek sıcaklıklarda karmaşık organik bileşiklerin ve ara yan ürünlerin daha iyi çözünmesine neden olur. Ayrıca, süperkritik durumda su, gelişmiş kütle transferi sağlayan gaz benzeri bir viskozite de sergiler. Süperkritik

koşullarda faz sınırlarının olmaması, organik bileşikler içeren birçok hızlı homojen reaksiyona neden olur. Süperkritik koşullarda, radikal reaksiyonlar baskındır ve daha ziyade gazlaştırma ile sonuçlanır.

4.10. Gazlaştırmada Sıcaklık ve Çözücü Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde su ile birlikte yardımcı organik çözücülerin kullanıldığı gazlaştırma proseslerinde sıcaklığın gazlaşma ve hidrojen verimine etkilerinin incelenmesi amacıyla 400°C, 450°C ve 500°C sıcaklıklarda gazlaştırma deneyleri yapılmıştır. Yardımcı çözücü olarak hidrojen verimindeki yüksek etkinliği nedeniyle THF kullanılmıştır. Sıcaklığın gazlaştırma performansına etkileri toplam gaz hacimleri, ürün gazlarının bileşimleri ve hidrojen içerikleri ile sinerjik ve katalitik etkiler açısından değerlendirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4. 17’de verilmiştir.

400°C sabit sıcaklıkta kömür/sorgum karışımıyla katalizörsüz ve çözücüsüz olarak gerçekleştirilen deneyde elde edilen toplam gaz miktarı 180 ± 14 mL’dir. Ürün gazının hidrojen gazı yüzdesi ise $\%14,6 \pm 1,3$ olarak belirlenmiştir. Yardımcı çözücü varlığındaki sinerjik etkilerin belirlenmesi için THF tek başına ayrıca kömür/sorgum karışımı ile gazlaştırılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Katalizör kullanılmayan deney koşullarında toplam gaz miktarında 141 ± 5 mL’lik bir sinerjik etki mevcuttur fakat hidrojen yüzdesinde ($\%15,7 \pm 2,2$) anlamlı bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu sıcaklıkta yapılan gazlaştırma deneylerinde gaz verimleri açısından önemli bir sinerjik etki görülmemiştir. 450°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilen katalizörsüz ve çözücüsüz gazlaştırmada elde edilen toplam gaz hacmi 230 ± 14 mL gaz miktarı oranı ise sırasıyla H_2 $\%17,7 \pm 0,1$, CO $\%21,4 \pm 0,9$, CH_4 $\%17,6 \pm 0,3$, CO_2 $\%41,3 \pm 1,0$ ve C_2H_4 $\%2,1 \pm 0,5$ şeklindedir.

Çizelge 4. 17. 400°C’de yapılan çözücülü deney sonuçları

	Katalizör %3	Çözüc ü (7 mL)	Sıcaklı k (°C)	Topla m gaz (mL)	Gaz kompozisyonu									
					H ₂		CO		CH ₄		CO ₂		C ₂ H ₄	
					%	m L	%	m L	%	m L	%	m L	%	m L
Kömür/sorgu	—	—	400	180±1	14,6±1,	26	24,6±3,	44	13,7±2,	25	40,2±11,	72	7,0±7,1	13
—	—	THF	400	82±8	20,5±2,	17	23,1±7,	19	10,1±6,	8	37,4±8,8	30	13,0±3,	11
Kömür/sorgu	—	THF	400	403±3	15,7±2,	63	32,5±6,	13	8,1±0,4	33	32,4±3,4	13	12,2±0,	49
Sinerjik etki				141		20		68		0		29		25
Kömür/sorgu	K ₂ CO ₃	—	400	210±1	14,0±3,	29	22,4±3,	47	14,0±3,	29	48,3±11,	10	1,3±0,8	3
—	K ₂ CO ₃	THF	400	130±2	27,8±3,	36	27,9±2,	36	6,6±1,6	9	27,8±3,4	36	10,0±1,	13
Kömür/sorgu	K ₂ CO ₃	THF	400	400±1	30,2±6,	12	17,5±2,	70	9,9±4,1	40	33,3±6,5	13	10,1±1,	40
Katalitik etki				60		56		—		2		—4		24
Kömür/sorgu	K ₂ CO ₃ /Ca	—	400	90±14	52,4±2,	47	6,3±4,8	6	13,2±7,	12	19,6±0,7	18	8,6±1,3	8
—	K ₂ CO ₃ /Ca	THF	400	85±21	50,7±0,	43	15,2±4,	13	7,8±1,6	7	16,1±0,9	14	10,4±1,	9
Kömür/sorgu	K ₂ CO ₃ /Ca	THF	400	235±7	51,3±3,	12	22,5±0,	53	6,6±0,2	16	9,1±2,8	21	10,6±1,	25
Katalitik etki				60		31		34		—3		—		8

(su: 70,0 mL; madde: 1,0 g (kbb); süre 30 dk; kömür/sorgum = 25/75)

Çözücü ile gazlaştırma sonrası hidrojen gazı yüzdesi $19,7 \pm 0,5$ olan 1325 ± 7 mL toplam gaz elde edilmiştir. Katalizörsüz ortamda yapılan gazlaştırma deneylerinde toplam gaz bakımından sinerjik etki miktarı 725 mL'dir. Su yanında THF ile gazlaştırma sonrası elde edilen gaz karışımındaki bileşenlerin yüzdeleri sırasıyla CO $28,6 \pm 0,1$, CH₄ $15,2 \pm 0,4$, CO₂ $23,3 \pm 1,2$ ve C₂H₄ $13,4 \pm 0,5$ 'tir. THF kullanılmayan deney ile kıyaslandığında gaz miktarı oranları bakımından H₂, CO ve C₂H₄ gazlarında bir artış gözlenirken CH₄ ve CO₂'de bir düşüş söz konusudur.

450°C'de K₂CO₃'ün tek başına kullanıldığı deneyler incelendiğinde kömür/sorgum karışımının çözücü ilave etmeden yapılan gazlaştırma deneyinde 305 ± 7 mL toplam gaz hacmi elde edilmiştir. Gaz miktarı oranları H₂ $23,5 \pm 3,7$, CO $11,6 \pm 2,1$, CH₄ $16,4 \pm 1,1$, CO₂ $47,8 \pm 2,8$ ve C₂H₄ $0,8 \pm 0,1$ şeklindedir. THF ile birlikte yapılan gazlaştırma deneyinde toplam gaz miktarı 1220 ± 85 mL'ye yükselmiştir. Buradaki sinerjik etki miktarı yaklaşık 430 mL'dir. Gaz miktarı oranları H₂ $36,3 \pm 0,8$, CO $7,8 \pm 0,2$, CH₄ $13,9 \pm 0,1$, CO₂ $29,7 \pm 1,3$, ve C₂H₄ $12,4 \pm 0,1$ şeklindedir. Çözücüsüz deneye kıyasla H₂ ve C₂H₄ gazı yüzdelerinde bir artış gözlenirken CO, CH₄ ve CO₂ gazlarının yüzdelerinde bir düşüş olduğu görülmektedir. Elde edilen bütün gazların miktarlarında pozitif bir sinerjik etki gözlenmiştir. K₂CO₃/CaO kombinasyonunun kullanıldığı deney sonuçları incelendiğinde THF kullanılmayan deneyde elde edilen toplam gaz miktarı 190 ± 1 mL ve H₂ gazı yüzdesinin $65,7 \pm 6,7$ olduğu görülmektedir. THF varlığında yapılan deneyde toplam gaz miktarı 840 ± 14 mL'ye yükselmiştir ve bu gazlaştırmada meydana gelen sinerjik etki 325 mL'dir. CaO ilavesi H₂ gazı miktarını arttırırken aynı zamanda CO ve CO₂ gazlarında bir azalmaya neden olmuştur. Sonuçlar Çizelge 4.18'de verilmiştir. 500°C' de yapılan katalizörsüz ve çözücüsüz deneyde 419 ± 15 mL olan toplam gaz miktarı çözücü ilavesi ile 3400 ± 141 mL'ye yükselmiştir.

Çizelge 4. 18. 450°C’de yapılan çözücülü deney sonuçları

	Katalizör %3	Çözücü (7,0 mL)	Sıcaklık (°C)	Toplam gaz (mL)	Gaz kompozisyonu									
					H ₂		CO		CH ₄		CO ₂		C ₂ H ₄	
					%	m L	%	m L	%	m L	%	m L	%	m L
Kömür/sorgu	—	—	450	230±14	17,7±0,	41	21,4±0,	49	17,6±0,	40	41,3±1,	95	2,1±0,5	5
—	—	THF	450	370±42	26,6±0,	98	27,4±1,	99	11,0±0,	41	18,1±2,	67	17,1±0,	63
Kömür/sorgu	—	THF	450	1325±7	19,7±0,	26	28,6±1,	37	15,2±0,	20	23,3±1,	30	13,4±0,	17
Sinerjik etki				725		12		23		12		14		11
Kömür/sorgu	K ₂ CO ₃	—	450	305±7	23,5±3,	72	11,6±2,	35	16,4±1,	50	47,8±2,	14	0,8±0,1	2
—	K ₂ CO ₃	THF	450	485±92	48,8±1,	23	9,7±1,9	47	9,2±1,1	45	21,3±0,	10	11,1±0,	54
Kömür/sorgu	K ₂ CO ₃	THF	450	1220±8	36,3±0,	44	7,8±0,2	95	13,9±0,	17	29,7±1,	36	12,4±0,	15
Katalitik etki				430		13		13		75		11		95
Kömür/sorgu	K ₂ CO ₃ /Ca	—	450	190±1	65,7±6,	12	6,5±2,5	12	14,4±1,	27	12,9±5,	25	0,5±0,4	1
—	K ₂ CO ₃ /Ca	THF	450	325±7	62,8±1,	20	11,8±0,	38	9,4±0,1	31	5,3±1,4	17	10,8±0,	35
Kömür/sorgu	K ₂ CO ₃ /Ca	THF	450	840±14	57,3±0,	48	8,4±0,9	71	13,6±0,	11	6,6±0,4	55	14,2±0,	11
Katalitik etki				325		15		21		56		13		83

(su: 70,0 mL; madde: 1,0 g (kkb); süre 30 dk; kömür/sorgum = 25/75)

Toplam gaz miktarı açısından sinerjik etki 331 mL'dir. CO ve C₂H₄ gazı miktarlarında bir azalma görülürken üretilen H₂ gazı miktarındaki sinerjik etki 267 mL'dir. Benzer şekilde CO₂ miktarında da 231 mL'lik bir sinerjik etki olmuştur. K₂CO₃ katalizörünün tek başına kullanıldığı deneylerde toplam gaz miktarı büyük bir artış göstererek 3765±50 mL olmuştur. Bu gazlaştırma dizisindeki sinerjik etkinin miktarı 885 mL'dir. Hidrojen gazı yüzdesi %52,4±7,1' den %41,3±1,4' düşmesine rağmen gaz miktarı artmış ve 185 mL'lik bir sinerjik etki söz konusudur. C₂H₄ gazı miktarında azalma CO₂ gazı miktarında ise artma gözlenmiştir. CaO ilavesi ile yapılan THF'li gazlaştırma deneylerinde üretilen toplam gaz miktarı 3215±163 mL ve elde edilen en yüksek H₂ gazı yüzdesi %52,2±2,1'dir. Bu gazlaştırma dizisinde elde edilen toplam gaz hacmine ait sinerjik etki miktarı 890 mL'dir. Farklı sıcaklıklarda yapılan gazlaştırma deneylerinde toplam gaz verimi, elde edilen H₂ gazı miktarı ve sinerjik etkiler değerlendirildiğinde en verimli gazlaştırma sıcaklığının 500 °C olduğu belirlenmiştir. 500°C sabit sıcaklıkta K₂CO₃ ve CaO varlığında THF çözücüsü ile yapılan deneyde elde edilen gaz miktarları H₂ 68,6±0,1 mol/kg, CO 1,8±0,1 mol/kg, CH₄ 30,0±0,1 mol/kg, CO₂ 23,4±0,1 mol/kg ve C₂H₄ 8,0±0,1 mol/kg'dır. 400°C de K₂CO₃ ve CaO katalizörleri önemli bir katalitik etki gösterememiştir.

Süperkritik suda gazlaştırma prosesinde sıcaklık, gazlaştırma verimini ve hidrojen verimini doğrudan etkileyen önemli parametrelerden biridir. Sıcaklığın hidrojen verimi üzerindeki etkisi literatürde kapsamlı bir şekilde incelenmektedir. Sıcaklık hem gaz ürünlerin hem de ara ürünlerin oluşumunu etkilediğinden gazlaştırma sürecinin performansını etkileyen önemli bir faktördür. Kapalı sistemlerde basınç sıcaklıkla doğru orantılı olarak artmaktadır. Bu nedenle sıcaklığın kapalı sistemlerde gerçekleştirilen gazlaştırma işlemlerine etkilerini değerlendirirken basıncı göz ardı etmemek gerekir. Biyokütlenin gazlaştırılmasında, artan basınçla birlikte artan su yoğunluğunun selüloz ve ligninin katalitik olmayan gazlaştırılması sırasında hidrojen verimi üzerindeki etkilerini incelenmiş, yüksek su yoğunluklarının birim hacminde daha fazla su molekülü olması nedeniyle su-gaz

değişim reaksiyonu esnasında daha fazla çarpışmaya yol açacağını ve dolayısıyla reaksiyon hızının artacağı rapor edilmiştir (Resende ve ark, 2008). Süper kritik suda su-gaz değişim reaksiyonu ile yüksek sıcaklıklarda yüksek H_2 verimlerine ulaşılabilmektedir. Suyun iyonlarına (H^+ ve OH^-) ayrışması endotermik bir süreçtir. Sıcaklığının artmasıyla suyun iyonik ürün içeriği artar ve $300^\circ C$ 'de maksimuma ulaşır. Sıcaklığın daha da arttırılması ise iyonik içeriği azaltmaktadır. Bu nedenle, subkritik su asit ve baz katalizli reaksiyonlar için iyi bir ortamdır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise, (süperkritik su koşullarında) serbest radikal mekanizmalarının baskın hale gelir ve çözünmüş haldeki organik bileşikler ile bunların ara ürünleri gaz ürünlere dönüşmek üzere verimli bir şekilde reaksiyona girer. Süper kritik sudaki serbest radikaller sadece organik bileşilerin dönüşümelerini arttırmakla kalmaz, aynı zamanda katalizör destekli gazlaştırma sırasında sub-kritik suya kıyasla yüksek gaz verimine de yol açar. Kritiğe yakın bölgedeki su koşullarında su moleküllerinin hidrotermal bölünmesi, suyun iyonik ürünlerini (H^+ ve OH^-) önemli ölçüde artırır. Bu nedenle su zayıf polar bir çözücü gibi davranır. Bu koşullar altında homojen fazda H^+ ve OH^- iyonları tarafından katalize edilen birçok hidroliz reaksiyonu gerçekleşir. Organik bileşikler kritiğe yakın bölgede yüksek çözünürlüğe sahipken, süper kritik suda tam karışabilirliğe maruz kalırlar. $450^\circ C$ 'nin üstündeki sıcaklıklarda suyun iyonik ürünlerinin konsantrasyonlarında ve suyun dielektrik sabitinde bir düşüş gerçekleşir. Yüksek sıcaklıkta suyun dielektrik sabitindeki azalma, hidrojen bağı ağının bozulduğunu gösterir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise azalan dielektrik sabiti, süper kritik suyu organik bileşiklerin çözülmesi için ideal bir çözücü yapar. Süper kritik su ayrıca fazların karışabilirliğini sağlar ve böylece fazlar arası kütle transfer sınırlamaları ortadan kalkar. Bu nedenle, yüksek sıcaklıklarda süper kritik su, organiklerin çözünürlüğünün arttığı, daha yüksek gaz verimleri ile sonuçlanan bir ortam görevi görür (Nanda ve ark, 2017). Sonuçlar Çizelge 4. 19'da gösterilmiştir.

Çizelge 4. 19. 500°C’de yapılan çözücülü deney sonuçları

	Katalizör %3	Çözüc ü (7 mL)	Sıcaklı k (°C)	Toplam gaz (mL)	Gaz kompozisyonu									
					H ₂		CO		CH ₄		CO ₂		C ₂ H ₄	
					%	mL	%	mL	%	mL	%	mL	%	mL
Kömür/sorg	—	—	500	419±15	38,0±3,	159	6,9±1,1	29	19,9±0,	83	35,1±2,	147	—	—
—	—	THF	500	2650±5	24,0±0,	635	29,3±1,	77	24,6±1,	924	11,9±2,	315	10,3±0,	27
Kömür/sorg	—	THF	500	3400±1	31,2±0	106	17,4±0,	59	24,4±0,	105	20,4±0,	693	6,6±0,3	22
Sinerjik etki				331		267		—		47		231		—
Kömür/sorg	K ₂ CO ₃	—	500	555±7	52,4±7,	291	1,5±0,1	8	16,3±1,	90	30,0±5,	167	—	—
—	K ₂ CO ₃	THF	500	2325±1	46,4±0,	107	2,6±0,1	60	18,9±1,	439	24,1±0,	560	8,2±0,1	19
Kömür/sorg	K ₂ CO ₃	THF	500	3765±5	41,3±1,	155	3,1±2,0	11	22,2±1,	836	28,6±1,	107	4,8±1,7	18
Katalitik etki				885		185		49		307		350		—
Kömür/sorg	K ₂ CO ₃ /Ca	—	500	685±35	78,7±1,	539	1,0±0,3	7	11,5±1,	79	8,8±0,1	60	—	—
—	K ₂ CO ₃ /Ca	THF	500	1640±1	57,6±0,	945	3,0±0,8	49	18,9±0,	310	9,9±1,7	162	10,7±0,	17
Kömür/sorg	K ₂ CO ₃ /Ca	THF	500	3215±1	52,2±2,	167	1,4±0,0	45	22,8±0,	733	17,8±2,	572	6,1±0,1	19
Katalitik etki				890		194		—		344		350		21

(su: 70,0 mL; madde: 1,0 g (kkb); süre 30 dk; kömür/sorgum = 25/75)

4.11. Enerji Verimliliğinin Belirlenmesi

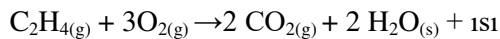
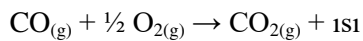
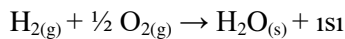
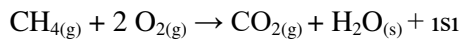
Çalışmanın bu kısmında ‘batch tipi’ reaktör ile farklı sıcaklıklarda yapılan 30 dakikalık reaksiyon süresine sahip gazlaştırma deneylerinin enerji tüketimleri ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Yardımcı çözücü olarak THF in kullanıldığı 400, 450 ve 500°C sıcaklıklarda katalizörlü ve katalizörsüz olarak yapılan deneylerde harcanan elektrik enerjisi bir sayaç yardımıyla belirlenmiştir. Ardından tüketilen enerji miktarlarına karşılık üretilen gaz verimleri ve bu gazlardan elde edilebilecek enerji miktarları karşılaştırılmıştır. Başlangıçta reaktöre 70,0 mL su, 1,0 gram kömür/sorgum karışımı (% kömür/sorgum oranı=25/75), 7,0 mL THF ve katalizör (katalizörlü deneylerde) eklenerek kapatılmış, elektrik sayacı sıfırlanmış ve deney oda koşullarında başlatılmıştır. 8°C artışlarla istenilen sıcaklıklara (400, 450 ve 500°C) ulaşıncaya kadar ısıtılmıştır. İstenilen gazlaştırma sıcaklığında 30 dakika beklenerek deney sonlandırılmıştır. Deneyin sonlandırılması ile sayaçta okunan değer ‘enerji tüketimi’ olarak kaydedilmiştir. Gazlaştırma deneyinin başlangıcından sonuna kadar ortam sıcaklığı sabit olup dışarıdan bir müdahale olmamıştır. Tüketim miktarının bir önceki deneyden etkilenmemesi için deney sonlandırıldıktan sonra sistemin tamamen soğuması beklenmiştir. Aynı koşullarda, farklı sıcaklıklarda yapılan gazlaştırma işlemleri sonunda tüketilen enerji miktarları aşındaki gibidir;

400°C’ de yapılan deneyde harcanan elektrik enerjisi: 2,6 kWh

450°C’ de yapılan deneyde harcanan elektrik enerjisi: 3,0 kWh

500°C’ de yapılan deneyde harcanan elektrik enerjisi: 3,2 kWh

Reaksiyon sonunda elde edilen gaz karışımı H₂, CH₄, CO, CO₂ ve C₂H₄’ten oluşmaktadır. CO₂ hariç diğer gazların yakılmasıyla enerji elde edilebilir. Gazların yanma tepkimesi aşağıdaki gibidir;



400°C’ de THF ve K₂CO₃/CaO katalizör kombinasyonu ile elde edilen toplam gaz miktarı 235±7 mL’dir. Karışımı oluşturan gazların miktarları H₂ 4,9±0,1 mol/kg, CO 2,2±0,1 mol/kg, CH₄ 0,6±0,1 mol/kg, CO₂ 0,8±0,1 mol/kg ve C₂H₄ 1,0±0,1 mol/kg’dır. Aynı koşullarda 450°C’de yapılan deneyde hacanan enerji miktarı yaklaşık %15 lik bir artış göstermesine rağmen 840±14 mL toplam gaz elde edilmiştir. Elde edilen gaz miktarı yaklaşık 3,5 katına çıkarken karışımı oluşturan gazların mol oranı da CO hariç yaklaşık 4 katına çıkmıştır. Gaz karışımı H₂ 19,7±1,1 mol/kg, CO 2,9±0,1 mol/kg, CH₄ 4,7±0,1 mol/kg, CO₂ 2,2±0,1 mol/kg ve C₂H₄ 4,8±0,1 mol/kg’dır. 500°C’ de yapılan deneyde elde edilen toplam gaz miktarı 3215±163 mL’dir. 400°C’ de yapılan deney ile karşılaştırıldığında tüketilen enerji miktarının yaklaşık %19 artmasına karşılık toplam gaz miktarındaki artış 13,7 kattır. Karışımı oluşturan gazların mol oranlarında CO gazı hariç büyük bir artış gözlenmiştir. Oluşan gazların miktarları H₂ 68,6±0,1 mol/kg, CO 1,8±0,1 mol/kg, CH₄ 30,0±2,1 mol/kg, CO₂ 23,4±1,1 mol/kg ve C₂H₄ 8,0±0,1 mol/kg’dır. Sıcaklık arttıkça tüketilen enerji miktarı da artmaktadır. Buradaki artış miktarı elde edilen gaz miktarı ile kıyaslandığında, oluşan gaz miktarındaki artışın çok daha büyük olduğu belirlenmiştir. Süperkritik ortamda yapılan bu deneylerde en verimli gazlaştırma sıcaklığı 500°C olarak belirlenmiştir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın ana amacı kömür (Çan) ve kömür/biyokütle (sorgum) karışımlarının “batch tipi” kapalı reaktörde, ılımlı sıcaklıkta (500°C) hidrotermal yöntemle gazlaştırılması ile yüksek verimle hidrojen eldesine yönelik proses geliştirmektir. Çalışmanın son aşamasında 400 ve 450°C sıcaklıklarda sınırlı deneyler yapılarak sıcaklık etkisi araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda yürütülen çalışmalar ana hatları ile aşağıda özetlenmiştir;

- Yanıt yüzey metodu ile yapılan istatistiksel çalışmalar
- Deneysel çalışmalar ile istatistiksel verilerin doğrulanması

Yardımcı çözücü ile yapılan çalışmalar

5.1. Yanıt Yüzey Yöntemi ile Elde Edilen Sonuçlar

Çalışmada, yüksek kükürt içeren Çan linyitinin (%5,6) sorgum biyokütlesi ile 500°C sabit sıcaklıkta ‘batch tipi’ reaktörde hidrotermal birlikte gazlaştırılması gerçekleştirilmiştir. Kömürün hammadde yüzdesi (%), başlangıç su hacmi (mL) ve hammadde kütlesinin (g) toplam gaz hacmi, sistem basıncı, hidrojen verimi ve ürün dağılımları üzerindeki bağımsız ve etkileşim etkileri yanıt yüzey yöntemi (RSM) ile birlikte BBD tasarımıyla değerlendirildi. Deneysel parametrelerin ve bunların etkileşimlerinin gazlaştırma sonuçları üzerindeki etkilerinin anlamlı olup olmadığı varyans analizi (ANOVA) ile belirlendi. Su hacmi, sistem basıncı üzerinde en etkili bir parametredir ve su miktarının yaklaşık 48,2 mL'nin üzerinde olduğu koşullarda reaksiyon ortamı sıcaklık ve basınçlar açısından süperkritik su ortamıdır. En yüksek toplam gaz hacimleri, yüksek miktarlarda hammadde ile birlikte düşük kömür yüzdesi seviyelerinde elde edilmiştir. Ayrıca hammaddedeki kömür konsantrasyonu belirli bir değerin (%25,6) üzerine çıktığında hem toplam gaz hem de hidrojen gazı hacimlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Su hacmi ve hammadde kütlesi arasındaki etkileşimler de toplam gaz verimi üzerinde önemli etkilere

sahiptir. Su hacmi ve hammadde kütlesindeki eşzamanlı artışlarla daha yüksek toplam gaz verimleri elde edilmiştir. Reaktörün ilk su hacmi, reaktördeki basıncı doğrudan etkilediğinden ve ayrıca hidrojen oluşturan reaksiyonlarda yer aldığından, gazlaştırmada üretilen hidrojen hacmi üzerinde önemli etkilere sahip olduğu belirlenmiştir. Su hacminin üretilen hidrojen gazı hacmine etki yönünün pozitif olduğu tespit edilmiştir. Bu durum da reaktörün su hacmi arttıkça hidrojen veriminin artacağı anlamına gelmektedir. Hammaddenin kömür yüzdesinin belirli bir değerin üzerinde artmasının hidrojen üretimi üzerinde olumsuz etkisi olduğu tespit edilmiştir. Hidrojen hacminin en yüksek değerlerine ulaşmak için reaktördeki su hacminin yüksek seviyelerde (55–70 mL) tutulması ve kömür/biyokütle karışımının kömür yüzdesinin düşük seviyelerde (~%25) tutulması gerekmektedir. RSM analiz sonuçlarına göre maksimum hidrojen içeriği ile maksimum toplam gaz için optimum koşullar, 5,0 g kömür/biyokütle karışımı ile reaktörde 68,5 mL su kullanılarak %25,6 kömür içeriği olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda sistemin basıncı 29,4 MPa olup, su süperkritik davranış sergiler. Bu koşullarda %72' lik bir toplam hammadde dönüşümü ile 524 mL (4,3 mol/kg hammadde) H₂ içeren 1630 mL toplam gaz, üretilmektedir. Basınçlar göz önüne alındığında, maksimum hidrojen üretimi için en etkili ortam koşullarının süper kritik su koşulları olduğu trspit edilmiştir. Optimize edilen deney koşullarında yapılan gazlaştırma prosesinde hidrojen verimini arttırmak için K₂CO₃ (%3, a/a) ve üretilen gaz içindeki CO₂'nin tecridi için CO₂ adsorbanı olarak CaO (1:1 a/a) katalizör olarak kullanılmışlardır. K₂CO₃ ile CaO kombinasyonu, %71,9 hidrojen seçiciliği ile yüksek verimli hidrojen üretimi için iyi bir performans göstermiştir. Katalizör kombinasyonu eşliğinde hammadde dönüşümü %72,0'dan %81,6'ya yükseltilmiş ve CaO ile CO₂'nin %99'dan fazlası tecrit edilebilmiştir.

5.2. Deneysel Çalışmalar

Çalışmada, Çan ve sorgumun hidrotermal birlikte gazlaştırılmasında özellikle hidrojen üretimi açısından en elverişli koşulları ve sinerjik etkileri her bir deneysel parametre açısından net bir şekilde ortaya konulmuştur. Gazlaştırma deneyleri, 500 °C ılıman sıcaklıkta, süperkritik su koşullarında sabit yataklı bir gazlaştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Reaktörün ilk su hacmi, hem reaktör basıncını hem de reaktif konsantrasyonlarını etkilediği için, gazlaştırma verimliliği ve hidrojen verimi üzerinde en etkili parametrelerden biri olduğunu göstermiştir. Katalitik olmayan deneylerde elde edilen maksimum gazlaştırma ve hidrojen verimine (sırasıyla %38,4 ve 8,6 mol/kg) 70,0 mL'lik su hacmi ile ulaşılmıştır. Sorgum ve kömürün tek başlarına gazlaştırıldığı deneylerde, 500°C'de ve 29,6 MPa'da sorgumun gazlaştırılmasının daha kolay olduğunu göstermiştir. Ancak kömür oranının ağırlıkça %25 olduğu birlikte gazlaştırma durumunda hem GE (gazlaşma etkinliği) hem de hidrojen verimi üzerinde önemli sinerjik etkiler gözlemlenmiş ve %37,6 gazlaştırma verimi ve 8,8 mol/kg hammadde hidrojen verimi değerlerine ulaşılmıştır.

Katalizörlerin, özellikle Na_2CO_3 ve K_2CO_3 'ün kullanılması, bu katalizörlerin su-gaz değişim reaksiyonları üzerindeki olası etkilerinden dolayı hem gazlaşma etkinliğini hem de hidrojen verimini önemli ölçüde artırmıştır. K_2CO_3 katalizörü eşliğinde 12,3 mol/kg hidrojen verimi ile maksimum 594 mL toplam gaz üretilmiştir. CaO ile yapılan deneylerde, gazlaştırmada oluşan karbon dioksitin neredeyse tamamı ürün gaz karışımından uzaklaştırılmıştır. CaO/hammadde ağırlıkça 6:5 oranında iken, önemli bir CO_2 miktarı olmaksızın hidrojen verimi 10,6 mol/kg olmuştur.

Çalışmada, hammadde materyalinin konsantrasyonunun etkileri de araştırılmıştır. Hammadde konsantrasyonundaki artış, hidrojen verimini yarıdan fazla azaltmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, yüksek gazlaşma verimi ve hidrojen

verimleri elde edebilmek için reaktör içindeki hammadde konsantrasyonunun seyreltik olmasının faydalı olacağı tespit edilmiştir.

Yapılan deneylerde gazlaşma süresi arttıkça elde edilen toplam gaz miktarının arttığı görülmüştür. Ancak bu artış çok büyük bir miktarda olmadığından optimum reaksiyon süresi 30 dakika olarak belirlenmiştir.

Biyokütle kaynakları arasında sorgum, kuraklığa toleransı, hızlı büyümesi ve diğer ana mahsullere göre daha düşük üretim maliyetleri nedeniyle biyoenerji için en uygun kaynaklardan biridir (Meryemoğlu, 2014). Sorgumun nişasta içeriği yüksek, protein, yağ ve kül içeriği ise daha düşük seviyelerdedir (Rooney 2004). Dolayısıyla endüstriyel uygulamalarda lojistik ve ekonomik açıdan iyi bir aday olabilir. Bu açıdan bu çalışma, sorgumun daha önce süperkritik su gazlaştırmasında kullanılmayan endüstriyel ölçekli gazlaştırma proseslerinde kullanımına ışık tutacaktır. Karışımındaki kükürt içeren gazlar ve karbondioksit gaz ürünlerden ayrılmış ve işlemin çevresel etkileri azaltılmıştır. Çan linyitinin bu tür işlemlerde düşük kaliteli kömürlerin kullanılması açısından örnek teşkil edeceği düşünülmektedir. Çalışmanın sonuçları, sorgum ile birlikte işlenerek düşük dereceli kömürlerin çevresel açıdan sürdürülebilir bir sürece entegre edilebileceği teknolojileri geliştirmek için benzersiz ve önemli olacaktır. Nispeten ılımlı süperkritik su gazlaştırma koşulları altında yapılan bu çalışmanın sonuçları, yakma işlemlerinde kullanılamayan düşük dereceli kömürlerin yenilenebilir biyokütle ile birlikte gazlaştırılmasının hidrojen üretiminde avantajlı olabileceğini göstermiştir.

5.3. Yardımcı Çözücü ile Yapılan Çalışmalar

Çalışmanın bu kısmında ağırlıkça %25 kömür üçeren 1,0 g (kkb) kömür/sorgum karışımları farklı yardımcı çözücüler kullanılarak 500°C sıcaklıkta 70,0 mL su ile birlikte gazlaştırılmıştır. Kullanılan yardımcı çözücüler su miktarının (70,0 mL) hacimce %10'u olacak şekilde su ile birlikte reaktöre eklenmiştir. Çalışmada yardımcı çözücü olarak NMP, THF, metanol, ksilen, tetralin, dekalin, aseton ve toluen çözücüler kullanılmıştır. En yüksek toplam gaz

hacimleri THF (3400 ± 141 mL) ve NMP (1843 ± 60 mL) ile birlikte gazlaştırmalarda elde edilmiştir. NMP varlığında, hammaddenin gaz ürünlere dönüşmesinde gözlenen sinerjik etkilerin THF'den daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, NMP ve THF'nin kömür ekstrakte etme potansiyeli arasındaki farka bağlanmıştır. Teorik ($32,5 \pm 1,2$ mol H_2 /kg hammadde) ve deneysel ($43,4 \pm 1,0$ mol H_2 /kg hammadde) hidrojen verimleri arasındaki en büyük fark, hem de maksimum hidrojen verimi yardımcı çözücü olarak THF'in kullanıldığı gazlaştırma deneylerinde edilmiştir. Bu nedenle, hidrojen verimini arttırmak için en etkili çözücü olarak THF seçilmiştir. THF ve NMP ayrıca hammadde dönüşümünde en etkili iki çözücü olmuştur. Gazlaştırma sırasında hammaddedeki kükürtün giderilmesinde en etkili üç çözücünün sırasıyla THF, NMP ve tetralin olması, bu çözücülerin kömürün yapısındaki kükürt içeren türlerin dönüştürülmesinde de etkili olduğunu göstermektedir. THF ile NMP'ye kıyasla daha düşük bir konsantrasyonda (%3) daha yüksek bir hidrojen verimi ($43,4 \pm 1,0$ mol H_2 /kg) elde edilmiştir.

Farklı çözücü konsantrasyonlarının gazlaştırmaya etkilerinin incelendiği çalışmalarda NMP konsantrasyonu %20'ye yükseltildiğinde, üretilen toplam gaz hacminin 419 ± 15 mL'den 3420 ± 185 mL'ye yükseldiği tespit edilmiştir.. Konsantrasyon arttıkça, toplam gaz hacminin teorik ve deneysel değerleri arasındaki fark da artmıştır. THF yardımcı çözücüsünün %10 konsantrasyonda kullanıldığı deneyde 3400 ± 14 mL toplam gaz ve $43,4 \pm 1,2$ mol H_2 /kg hammadde elde edilmiştir.

Her iki çözücü için de K_2CO_3 kullanımı, hem ürün gazı içeriğindeki hidrojen yüzdelerinde hem de kg hammadde başına hidrojen verimliliğinde artışa yol açmıştır. THF ile yapılan deneylerde H_2 % $31,2 \pm 0,1$ 'den % $41,3 \pm 1,4$ 'e, NMP ile yapılan deneylerde ise H_2 % $36,5 \pm 0,1$ 'den % $52,8 \pm 1,6$ 'ye kadar artmıştır. K_2CO_3 'ün hidrojen verimliliği üzerindeki etkisi, NMP yardımcı çözücü kullanılarak gazlaştırmada THF'ye göre daha fazla olmuştur. CaO kombinasyonu ile ürün gazındaki CO_2 konsantrasyonunda da bir azalma gözlemlenmiştir. NMP ile yapılan

deneylerde, ürün gazının CO₂ içeriği K₂CO₃/CaO kombinasyonu ile K₂CO₃ katalizörü varlığında %25,3±0,6'dan %16,8±0,2'ye düşmüştür. Benzer şekilde, yardımcı çözücü THF ile yapılan gazlaştırma deneyinde, K₂CO₃/CaO'lu ürün gazının CO₂ içeriği %28,6±1,4'dan %17,8'±0,5'e düşmüştür. K₂CO₃ ve CaO kombinasyonu, gazlaştırma sırasında CO₂ emisyonlarını azaltmakla kalmamıştır, aynı zamanda hidrojen verimi de önemli ölçüde artmıştır.

Çözücü ile gazlaştırmaya sıcaklığın etkisini incelemek için 400, 450 ve 500°C de THF ile deneyler yapılmıştır. Yapılan deneylerde en yüksek toplam gaz miktarı 500°C' de yapılan deneyde elde edilmiştir ve 3215±163 mL'dir. Oluşan gazların miktarları H₂ 68,6±0,1 mol/kg, CO 1,8±0,1mol/kg, CH₄ 30,0±0,1 mol/kg, CO₂ 23,4±0,1 mol/kg ve C₂H₄ 8,0±0,1 mol/kg'dır.

Gazlaştırma deneylerinde harcanan elektrik enerjisi miktarları belirlenmiş ve birbirleriyle kıyaslanmıştır. 400°C' de yapılan deney ile karşılaştırıldığında 500°C' de tüketilen enerji miktarının yaklaşık %19 oranında artmasına karşılık toplam gaz miktarındaki artış 13,7 kattır. Karışımı oluşturan gazların mol oranlarında CO gazı hariç büyük bir artış gözlenmiştir. Bu sonuçlar 500°C' de yapılan deneylerin 400°C' de yapılan deneylere oranla enerji tüketimi ve elde edilen gaz miktarları açısından daha verimli olduğunu göstermektedir.

5.4. Öneriler

Süperkritik suda gazlaştırma, sentez gazı (hidrojen, metan, karbondioksit ve karbon monoksit) üretmek için biyokütleyi ve kömürü verimli bir şekilde gazlaştırmak için umut verici ve çevre dostu bir teknolojidir. Süperkritik suda gazlaştırma prosesi için hammadde olarak lignoselülozik biyokütlenin seçilmesi, bol bulunabilirliği, düşük maliyetli doğası, çevre dostu özelliği ve süper kritik koşullarda yüksek hidrojen verimi nedeniyle avantajlıdır. Bu teknoloji umut verici bir teknoloji olsa da ölçeğinin büyütülmesi ve ticarileştirilmesi beş ana zorluk nedeniyle ciddi şekilde engellenmektedir: reaktör korozyonu, kok oluşumu, reaktör tıkanması, yüksek enerji tüketimi ve işletme maliyetleri. Süperkritik suda

gazlaştırma süreci ekonomik olarak büyütülmeden önce, aşağıda özetlenen planlarla gelecekteki çalışmalarda bu zorlukların üstesinden gelinmelidir. Biyokütlenin ve kömürün süperkritik suda gazlaştırılmasına ilişkin gelecekteki çalışmalar aşağıdaki alanlara odaklanmalıdır:

- I. Biyokütle bileşenleri ile gazlaştırma verimliliği arasındaki ilişkinin araştırılması ve çalışma koşullarının optimizasyonu yoluyla gazlaştırma veriminin ve hidrojen veriminin artırılması.
- II. Kısa sürede yüksek sıcaklık ve yüksek basınç elde ederek (hızlı ısıtma), hammadde konsantrasyonunun ayarlanması, biyokütle hammadde stoğu ve suyun karıştırma stratejisinin değiştirilmesi yoluyla reaktörde kömür oluşumunun en aza indirilmesi.
- III. Yeni reaktör tasarımlarının geliştirilmesi veya aşındırıcı türlerin reaktör yüzeyi ile etkileşimini en aza indirmek amacıyla başarılı reaktör tasarımlarının modifikasyonu yoluyla reaktör korozyonunun önlenmesi.
- IV. Gazlaştırma verimliliğinden ödün vermeden reaksiyon sıcaklıklarını azaltabilen ve sürekli çalışma sırasında stabilitesini ve aktivitesini kaybetmeden hidrojen üretimini teşvik edebilen çevre dostu bir katalizörün geliştirilmesi.
- V. Diğer organik yardımcı çözücü veya organik kirleticilerle zengin atık suların bu proseste kullanılması ve ürün dağılımlarının incelenmesi yapılabilir.



KAYNAKLAR

- Administration USEI. International Energy Outlook. with projections to 2050. Choice Rev Online 2019;2019:85.
- Andrea K. J Supercrit Fluids 2009;47:391-9.
- Ansolabehere S. The Future of Coal: Options for a Carbon-Constrained World. 2007.
- Antal MJ, Allen SG, Schulman D, Xu X, Divilio RJ. Biomass gasification in supercritical water. Ind Eng Chem Res 2000;39(11):4040–53. <https://doi.org/10.1021/ie0003436>.
- Asfaram A, Arabi M, Ostovan A, Sadeghi H, Ghaedi M. Simple and selective detection of quercetin in extracts of plants and food samples by dispersive-micro-solid phase extraction based on core-shell magnetic molecularly imprinted polymers. New J Chem 2018;42:16144-53.
- Asfaram A, Sadeghi H, Goudarzi A, Kokhdan E, Salehpour Z. Ultrasound combined with manganese-oxide nanoparticles loaded on activated carbon for extraction and preconcentration of thymol and carvacrol in methanolic extracts of *Thymus daenensis*, *Salvia officinalis*, *Stachys pilifera*, *Satureja khuzistanica*, and *mentha*, and water samples. Analyst 2019;144:1923-34.
- Azadi P, Syed K, Farnood R. Catalytic gasification of biomass model compound in near-critical water. Appl Catal A: General 2009;358:65–72.
- BagnouD–Velásquez M, Brandenberger M, Vogel F, Ludwig C. Continuous catalytic hydrothermal gasification of algal biomass and case study on toxicity of aluminum as a step toward effluents recycling. Catal Today 2014;223:35–43.
- Balat H, Kirtay E. Hydrogen from biomass e present scenario and future prospects. Int J Hydrogen Energy 2010;35:7416-26.
- Balat M. Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems. Int J Hydrogen Energy 2008;33:4013-29.

- Baruah BP, Khare P. Desulfurization of oxidized Indian coals with solvent extraction and alkali treatment. *Energy and Fuels* 2007;21:2156–64.
- Basu P, Mettanan V. Biomass Gasification in Supercritical Water – A Review. *Int J Chem React Eng* 2009;7.. <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1919>.
- Bazargan A, Bazargan M, McKay G. Optimization of rice husk pretreatment for energy production. *Renew Energy* 2015;77:512-20.
- Berstad D, Roussanaly S, Skaugen G, Anantharaman R, Neksa P, Jordal K. Energy and cost evaluation of a low-temperature CO₂ capture unit for IGCC plants. *Energy Procedia* 2014;63:2031–6. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.218>.
- Bobleter O. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. *Prog Polym Sci* 1994;19:797–841.
- Borges ACP, Onwudili JA, Andrade HMC, Alves CT, Ingram A, Vieira de Melo SAB, et al. Catalytic supercritical water gasification of eucalyptus wood chips in a batch reactor. *Fuel* 2019;255:115804. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115804>.
- Box GEP, Behnken D. Some new three level Designs for the study of Quantitative variables. *Technometrics* 1960;2:455-75.
- Box GEP, Draper NR. Empirical model building and response surfaces. 1st ed. Canada: Wiley-Interscience, John Wiley and Sons; 1987.
- Bröll D, Kaul C, Krämer A, Krammer P, Richter T, Jung M, et al. Chemistry in supercritical water. *Angew Chemie- Int Ed* 1999. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19991018\)38:20<2998::AID-ANIE2998>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19991018)38:20<2998::AID-ANIE2998>3.0.CO;2-L).
- Bugge J, Kjær S, Blum R. High-efficiency coal-fired power plants development and perspectives. *Energy* 2006;31(10-11):1437–45. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.05.025>.

- Bühler W, Dinjus E, Ederer H, Kruse A, Mas C. Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near-and supercritical water. *J Supercrit Fluids* 2002;22:37–53.
- Calzavara Y, Jousset-Dubien C, Boissonnet G, Sarrade S. *Energy Convers Manag* 2005;46:615-31.
- Cantero DA, Dolores Bermejo M, José Cocero M. Reaction engineering for process intensification of supercritical water biomass refining. *J Supercrit Fluids* 2015;96:21–35.
- Cao C, Guo L, Yin J, Jin H, Cao W, Jia Y, Yao X. Supercritical water gasification of coal with waste black liquor as inexpensive additives. *Energy Fuels* 2015;29(1):384-91. <https://doi.org/10.1021/ef502110d>.
- Castro N, Toledo M, Amador G. An experimental investigation of the performance and emissions of a hydrogen-diesel dual fuel compression ignition internal combustion engine. *Appl Therm Eng* 2019;156:660-7.
- Chattananathan SA, Adhikari S, Taylor S. Conversion of carbon dioxide and methane in biomass synthesis gas for liquid fuels production. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(23):18031-9.
- Chen Bo, Wei X-Y, Yang Z-S, Liu C, Fan X, Qing Yu, et al. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of lignite depolymerization in supercritical methanol with lignite-related model compounds. *Energy Fuels* 2012; 26(2):984–9. <https://doi.org/10.1021/ef201234j>.
- Chen G., Andries J., Luo Z., Spliethoff H., Biomass pyrolysis/gasification for product gas production: the overall investigation of parametric effects, *Energy Convers. Manag.* 44 (2003) 1875–1884,
- Chen J, Lu Y, Guo L, Zhang X, Xiao P. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water using concentrated solar energy: System development and proof of concept. *Int. J. Hydrogen Energy* 2010;35(13): 7134–41. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.023>.

- Chen J, Pan X, Li H, Jin H, Fan J. Molecular dynamics investigation on the gasification of a coal particle in supercritical water. *Int J Hydrogen Energy* 2020; 45(7):4254–67. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.002>.
- Chen J, Xu W, Zhang F, Zuo H, E J, Wei K, et al. Thermodynamic and environmental analysis of integrated supercritical water gasification of coal for power and hydrogen production. *Energy Convers Manag* 2019;198:111927. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.111927>.
- Chen j., Wang Q., Xu Z., Leng E., Zang F., Liao G. Process in süpercritical Water gasification of coal :A review of fundamentals, mechanisms, catalysts and element tranformation. *Energy conversion and management* 2021 114122
- Chen W, Xu R. Clean coal technology development in China. *Energy Policy* 2010; 38(5):2123–30. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2009.06.003>.
- Chen Y, Guo L, Cao W, Jin H, Guo S, Zhang X. Hydrogen production by sewage sludge gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor. *Int. J. Hydrogen Energy* 2013;38(29):12991–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.165>.
- Cheng L, Zhang R, Bi J. Pyrolysis of a low-rank coal in sub- and supercritical water. *Fuel Process Technol* 2004;85(8-10):921–32. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2003.11.034>.
- Cherad R, Onwudili JA, Biller P, Williams PT, Ross AB. Hydrogen production from the catalytic supercritical water gasification of process water generated from hydrothermal liquefaction of microalgae. *Fuel* 2016;166:24–8.
- Das D, Veziroglu TN. Advances in biological hydrogen production processes. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:6046-57.

- De Silva, C.L. , Garlapalli, R.K. , Trembly, J.P. , 2017. Removal of phenol from oil/gas produced water using supercritical water treatment with TiO₂ supported MnO₂ catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (1), 488–493 .
- De Vlieger D, Chakinala A, Lefferts L, Kersten S, Seshan K, Brilman D. Hydrogen from ethylene glycol by supercritical water reforming using noble and base metal catalysts. *Appl Catal B: Environ* 2012;111:536–44.
- Delmer DP, Amor Y. Cellulose biosynthesis. *Plant Cell* 1995;7:987.
- Demirel E., Ayas N., Hydrogen production by supercritical water gasification of fruit pulp in the presence of Ru/C, *Int. J. Hydrogen Energy* 41 (19) (2016) 8073–8083.
- Deniz I, Vardar-Sukan F, Yüksel M, Sağlam M, Ballice L, Yesil–Celiktaş O. Hydrogen production from marine biomass by hydrothermal gasification. *Energy Convers Manag* 2015;96:124–30.
- Dil EA, Asfaram A, Sadeghfard F. Magnetic dispersive microsolid phase extraction with the CuO/ZnO@Fe₃O₄-CNTs nanocomposite sorbent for the rapid pre-concentration of chlorogenic acid in the medical extract of plants, food, and water samples. *Analyst* 2019;144:2684-95.
- Dil EA, Ghaedi M, Asfaram A. Application of hydrophobic deep eutectic solvent as the carrier for ferrofluid: a novel strategy for pre-concentration and determination of mefenamic acid in human urine samples by high performance liquid chromatography under experimental design optimization. *Talanta* 2019;202:526-30.
- Ding W, Shi J, Wei W, Cao C, Jin H. A molecular dynamics simulation study on solubility behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons in supercritical water/ hydrogen environment. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46(3):2899–904. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.084>.

- Elliott DC, Baker EG, Butner RS, Sealock LJ. Bench-scale reactor tests of low temperature, catalytic gasification of wet industrial wastes. *J Sol Energy Eng* 1993;115:52–6.
- Elliott DC, Sealock JL. Nickel/ruthenium catalyst and method for aqueous phase reactions. Richland, WA: Pacific Northwest National Laboratory (PNNL); 1998.
- Elliott DC. *Biofuels Bioprod Bioref* 2008;2:254-65.
- Fan C, Guo S, Jin H. Numerical study on coal gasification in supercritical water fluidized bed and exploration of complete gasification under mild temperature conditions. *Chem Eng Sci* 2019;206:134–45. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.05.041>.
- Ferreira SL, Bruns RE, Ferreira HS, Matos GD, David JM, Brand~ao GC, da Silva EG, Portugal LA, dos Reis PS, Souza AS, dos Santos WN. BoxeBehnken design: an alternative for the optimization of analytical methods. *Anal Chim Acta* 2007;597(2):179-86.
- Fisk CA, Morgan T, Ji Y, Crocker M, Crofcheck C, Lewis SA. Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen. *Appl Catal Gen* 2009;358:150-6.
- Florin N, Fenell P. Synthetic CaO-based sorbent for CO₂ capture. *Energy Procedia* 2011;4:830-8.
- Gao M, Yang Z, Wang Y, Bai Y, Li F, Xie K. Impact of calcium on the synergistic effect for the reactivity of coal char gasification in H₂O/CO₂ mixtures. *Fuel* 2017;189:312e21. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.100>.
- Ge Z, Jin H, Guo L. Hydrogen production by catalytic gasification of coal in supercritical water with alkaline catalysts: explore the way to complete gasification of coal. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39(34):19583-92. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.119>.

- Guo L, Jin H, Lu Y. Supercritical water gasification research and development in China. *J Supercrit Fluids* 2015;96:144–50. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.09.023>.
- Guo L, Jin H. Boiling coal in water: Hydrogen production and power generation system with zero net CO₂ emission based on coal and supercritical water gasification. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38(29):12953–67. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.089>.
- Guo L, Lu Y, Zhang X, Ji C, Guan Y, Pei A. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: a systematic experimental and analytical study. *Catal Today* 2007;129:275–86.
- Guo LJ, Jin H, Ge ZW, Lu YJ, Cao CQ. Industrialization prospects for hydrogen production by coal gasification in supercritical water and novel thermodynamic cycle power generation system with no pollution emission. *Sci China Technol Sci* 2015;58(12):1989–2002. <https://doi.org/10.1007/s11431-015-5967-0>.
- Guo Y, Wang S, Gong Y, Xu D, Tang X, Ma H. Partial oxidation of municipal sludge with activated carbon catalyst in supercritical water. *J Hazard Mater* 2010;180:137–44.
- Guo Y, Wang SZ, Xu DH, Gong YM, Ma HH, Tang XY. *Renew Sustain Energ Rev* 2010;14:334–43.
- Güngören Madenoğlu T, Sağlam M, Yüksel M, Ballice L. Hydrothermal gasification of biomass model compounds (cellulose and lignin alkali) and model mixtures. *J Supercrit Fluids* 2016;115:79–85.
- Güngören Madenoğlu T, Üremek Cengiz N, Sağlam M, Yüksel M, Ballice L. Catalytic gasification of mannose for hydrogen production in near- and supercritical water. *J Supercrit Fluids* 2016;107:153–62.
- Haga, T., Nishiyama, Y., 1990. Influence of structural parameters on coal char gasification: Ni-catalysed steam gasifications, *Fuel* 67(6) 748–752).

- Haga, T., Nogi, K., Amaya, M., Nishiyama, Y., 1990 Composite catalysts for carbon gasification, *Applied Catalysis*, 67(1): 189-202).
- Hasler P, Nussbaumer T. Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification. *Biomass Bioenergy* 1999;16:385–95.
- He C, Chen C-L, Giannis A, Yang Y, Wang J-Y. Hydrothermal gasification of sewage sludge and model compounds for renewable hydrogen production: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;39:1127–42. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.141>.
- Hodes M, Marrone PA, Hong GT, Smith KA, Tester JW. *J Supercrit Fluids* 2004; 29:265-88.
- Hu M, Laghari M, Cui B, Xiao B, Zhang B, Guo D. Catalytic cracking of biomass tar over char supported nickel catalyst. *Energy* 2018;145:228-37. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.12.096>.
- IEA. World energy outlook. 2013.
- Inhayat M, Sulaiman SA, Kurnia JC. Catalytic coegasification of coconut shells and oil palm fronds blends in the presence of cement, dolomite, and limestone: Parametric optimization via Box Behnken Design. *J Energy Inst* 2019;92(4):871-82. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.08.002>.
- Jin H, Fan C, Guo L, Liu S, Cao C, Wang R. Experimental study on hydrogen production by lignite gasification in supercritical water fluidized bed reactor using external recycle of liquid residual. *Energy Convers Manag* 2017;145:214–9. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.102>.
- Kabyemela BM, Adschiri T, Malaluan RM, Arai K. Glucose and fructose decomposition in subcritical and supercritical water: Detailed reaction pathway, mechanisms, and kinetics. *Ind Eng Chem Res* 1999;38:2888–95.
- Kapteijn, F., 1986. Catalytic Gasification. In: Figueiredo J.L., Moulijn J.A. (eds) *Carbon and Coal Gasification*. NATO ASI Series (Series E: Applied Sciences), vol 105. Springer, Dordrecht)

- Kaya B, Irmak S, Hasanoglu A, Erbatur O. Evaluation of various carbon materials supported Pt catalysts for aqueous phase reforming of lignocellulosic biomass hydrolysate. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39(19):10135-40.
- Kean S, *Science* 2009, 326, 1052 –1055.
- Kersten SRA, Potic B, Prins W, Van Swaaij WPM. Gasification of model compounds and wood in hot compressed water. *Ind Eng Chem Res* 2006;45(12): 4169–77. <https://doi.org/10.1021/ie0509490>.
- Kirkels AF, Verbong GP. Biomass gasification: still promising? A 30-year global overview. *Renew Sustain Energy Rev* 2011;15:471–81.
- Klingler D, Vogel H. Influence of process parameters on the hydrothermal decomposition and oxidation of glucose in sub-and supercritical water. *J Supercrit Fluids* 2010;55:259–70.
- Knezevic D, van Swaaij W, Kersten S. Hydrothermal conversion of biomass. II. Conversion of wood, pyrolysis oil, and glucose in hot compressed water. *Ind Eng Chem Res* 2009;49:104–12.
- Knezevic D. Hydrothermal conversion of biomass. University of Twente; 2009.
- Knoef, H.A.M. (Ed.), 2005. *Handbook of Biomass Gasification*. BTG Biomass Technology Group BV, The Netherlands.
- Kruse A, Dinjus E. Hot compressed water as reaction medium and reactant. Properties and synthesis reactions. *J Supercrit Fluids* 2007;39(3):362–80. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.03.016>.
- Kruse A. Hydrothermal biomass gasification. *J Supercrit Fluids* 2009;47:391–9.
- Kruse A. Hydrothermal biomass gasification. *J Supercrit Fluids* 2009;47:391-9.
- Myers RH, Montgomery DC. *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*. 2nd ed. New York: Wiley; 2002.
- Kumar A., Reddy S.N., In situ sub- and supercritical water gasification of nano-nickel (Ni²⁺) impregnated biomass for H₂ production, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (12) (2019) 4780–4793

- Kural O. Kömür Özellikleri, Teknoloji ve Çevre İlişkileri ,1998, İstanbul
- Kwon, T.W., Kim, J.R., Kim S.D., Park W.H., 1989. Catalytic steam gasification of lignite char, *Fuel*, 68:416–421
- Lee I-G, Kim M-S, Ihm S-K. Gasification of glucose in supercritical water. *Ind Eng Chem Res* 2002;41:1182–8.
- Li F, Fan LS. Clean coal conversion processes - Progress and challenges. *Energy Environ Sci* 2008;1:248–67. <https://doi.org/10.1039/b809218b>.
- Li Y, Guo L, Zhang X, Jin H, Lu Y. Hydrogen production from coal gasification in supercritical water with a continuous flowing system. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35(7):3036–45. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.07.023>.
- Li Z-K, Yan H-L, Yan J-C, Wang Z-C, Lei Z-P, Ren S-B, et al. Drying and depolymerization technologies of Zhaotong lignite: A review. *Fuel Process Technol* 2019;186:88–98. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.01.002>.
- Lin S, Harada M, Suzuki Y, Hatano H. Hydrogen production from coal by separating carbon dioxide during gasification. *Fuel* 2002;81:2079–85. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00187-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00187-4).
- Lin S, Harada M, Suzuki Y, Hatano H. Hydrogen production from coal by separating carbon dioxide during gasification. *Fuel* 2002;81(16):2079-85. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00187-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00187-4).
- Lin S-Y, Suzuki Y, Hatano H, Harada M. *Energ Convers Manag* 2002;43:1283-90.
- Liu S, Guo L, Jin H, Li L, Li G, Yu L. Hydrogen production by supercritical water gasification of coal: A reaction kinetic model including nitrogen and sulfur elements. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45(56):31732–44. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.166>.
- Loppinet-Serani A, Aymonier C, Cansell F. *ChemSusChem* 2008;1:486-503.

- Lu Y, Guo L, Ji C, Zhang X, Hao X, Yan Q. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: a parametric study. *Int J Hydrog Energy* 2006;31:822–31.
- Lu Y, Guo L, Zhang X, Yan Q. Thermodynamic modeling and analysis of biomass gasification for hydrogen production in supercritical water. *Chem Eng J* 2007;131:233–44.
- Lu Y., Guo L, Zhang X., Ji C., Hydrogen production by supercritical water gasification of biomass: Explore the way to maximum hydrogen yield and high carbon gasification efficiency, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (4) (2012) 3177–3185, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.064>.
- Lundquist K. Low-molecular weight lignin hydrolysis products. *Appl Polym Symp* 1976:1393–407.
- Mallick D, Mahanta P, Moholkar VS. Co-gasification of coal and biomass blends: chemistry and engineering. *Fuel* 2017;204:106-28.
- Mallick D, Mahanta P, Moholkar VS. Synergistic effects in gasification of coal/biomass blends: analysis and review, *Coal and Biomass Gasification*. Singapore: Springer; 2018. p. 473-97.
- Mansouri Majoumerd M, De S, Assadi M, Breuhaus P. An EU initiative for future generation of IGCC power plants using hydrogen-rich syngas: Simulation results for the baseline configuration. *Appl Energy* 2012;99:280–90. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.05.023>.
- Marrone PA, Hodes M, Smith KA, Tester JW. *J Supercrit Fluids* 2004;29:289-312.
- Matsumura Y, Minowa T, Potic B, Kersten SRA, Prins W, van Swaaij WPM, et al. *Biomass Bioenerg* 2005;29:269-92.
- Matsumura, Y. , Urase, T. , Yamamoto, K. , Nunoura, T. , 2002. Carbon catalyzed super- critical water oxidation of phenol. *Journal of Supercritical Fluids* 22, 149–156 .

- McKee, D.W., and D. Chatterji. 1978. "The Catalyzed Reaction of Graphite with Water Vapor." *Carbon* 16 (1): 53–57. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(78\)90116-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(78)90116-1)
- McKee. D.W., 1983. Mechanisms of alkali metal catalysed gasification of carbon. *Fuel*, 62: 170–5.
- McKendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresour Technol* 2002;83:37–46.
- Meryemoglu B, Hasanoglu A, Kaya B, Irmak S, Erbatur O. Hydrogen production from aqueous phase reforming of sorghum biomass: an application of the response surface methodology. *Renew Energy* 2014;62:535–41.
- Minchener AJ. Coal gasification for advanced power generation. *Fuel* 2005;84 (17):2222–35. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.08.035>.
- Mmr RC. Gasification process 1978.
- Montgomery DC. Design and analysis of experiments, A Wileyinterscience publication. 5th ed. Canada: John Wiley and Sons; 2001. p. 427–510.
- Moradi Z, Dil EA, Asfaram A. Dispersive micro-solid phase extraction based on Fe₃O₄@SiO₂@Ti-MOF as a magnetic nanocomposite sorbent for the trace analysis of caffeic acid in the medical extracts of plants and water samples prior to HPLC-UV analysis. *Analyst* 2019;144:4351–61.
- Moradi Z, Dil EA, Asfaram A. Dispersive micro-solid phase extraction based on Fe₃O₄@SiO₂@Ti-MOF as a magnetic nanocomposite sorbent for the trace analysis of caffeic acid in the medical extracts of plants and water samples prior to HPLC-UV analysis. *Analyst* 2019;144:4351–61.
- Mtui GY. Recent advances in pretreatment of lignocellulosic wastes and production of value added products. *Afr J Biotechnol* 2009;8.
- Myers RH, Montgomery DC. Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments. 2nd ed. New York: Wiley; 2002.

- Nanda S, Dalai AK, Gökalp I, Kozinski JA. Valorization of horse manure through catalytic supercritical water gasification. *Waste Manag (Oxf)* 2016;52:147–58.
- Nanda S, Reddy SN, Dalai AK, Kozinski JA. Subcritical and supercritical water gasification of lignocellulosic biomass impregnated with nickel nanocatalyst for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2018;41(9):4907e21.
- Nanda S., Gong M., Hunter H.N., Dalai A.K., Gokalp I., Kozinski J.A., An assessment of pinecone gasification in subcritical, near-critical and supercritical water, *Fuel Process. Technol.* 168 (2017) 84–96,
- Nanda S., Rana R, Hunter H.N., Fang Z., Dalai A.K., Kozinski J.A, Hydrothermal catalytic processing of waste cooking oil for hydrogen-rich syngas production, *Chem. Eng. Sci.* 195 (2019) 935–945,
- Nishiyama Y. Catalytic behaviour of iron and nickel in coal gasification. *Fuel* 1986;65(10):1404e9. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90114-6](https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90114-6).
- Nishiyama Y. Catalytic behaviour of iron and nickel in coal gasification. *Fuel* 1986;65(10):1404e9. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90114-6](https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90114-6).
- Ohtsuka, Y., Asami, K., 1995. Steam Gasification of Coals with Calcium Hydroxide. *Energy and Fuels*, 9(6):1038-1042
- Olah G. A., A. Goeppert, G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- Ortiz FG, Ollero P, Serrera A, Galera S. An energy and exergy analysis of the supercritical water reforming of glycerol for power production. *Int J Hydrog Energy* 2012;37:209–26.
- Osada M, Sato T, Watanabe M, Shirai M, Arai K. Catalytic gasification of wood biomass in subcritical and supercritical water. *Combust Sci Technol* 2006;178(1- 3):537–52. <https://doi.org/10.1080/00102200500290807>.

- Pan, Y., Abulizi, A., Talifu, D., Tursun, Y., Xu, S., 2019. Catalytic gasification of biomass and coal blend with Fe_2O_3 /olivine in a decoupled triple bed. *Fuel Processing Technology*, 194:106-121
- Pang, S., 2016. Fuel flexible gas production: biomass, coal and bio-solid wastes. In: Oakey, J. (Ed.), *Fuel Flexible Energy Generation*. Woodhead Publishing, Sawston, Cambridge, UK.
- Peterson AA, Vogel F, Lachance RP, Froling M, Antal JMJ, Tester JW. *Energy Environ Sci* 2008;1:32-65.
- Reddy SN, Nanda S, Dalai AK, Kozinski JA. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39(13):6912–26. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.125>.
- Resende F.L.P., ., Noncatalytic gasification of lignin in supercritical water, *Energy Fuels* 22 (2) (2008) 1328–1334
- Rowell RM, Pettersen R, Han JS, Rowell JS, Tshabalala MA. Cell wall chemistry. *Handbook of wood chemistry and wood composites*; 2005. p. 35–74.
- Ruppert AM, Weinberg K, Palkovits R. Hydrogenolysis goes bio: from carbohydrates and sugar alcohols to platform chemicals. *Angew Chem Int Ed* 2012;51:2564–601.
- Ryczkowski R, Goscianska J, Panek R, Franus W, Przybysz K, Grams J. Sustainable nickel catalyst for the conversion of lignocellulosic biomass to H_2 -rich gas. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46(18):10708-22. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.169>.
- Safari F, Salimi M, Tavasoli A, Ataei A. Non-catalytic conversion of wheat straw, walnut shell and almond shell into hydrogen rich gas in supercritical water media. *Chin J Chem Eng* 2016;24:1097–103.
- Saisu M, Sato T, Watanabe M, Adschiri T, Arai K. Conversion of lignin with supercritical water– phenol mixtures. *Energy Fuels* 2003;17:922–8.

- Salmon E, Behar F, Lorant F, Hatcher PG, Marquaire P-M. Early maturation processes in coal. Part 1: Pyrolysis mass balance and structural evolution of coalified wood from the Morwell Brown Coal seam. *Org Geochem* 2009;40(4): 500–9. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.01.004>.
- Samiee Zafarghandi R, KarimieSabet J, Abdoli MA, Karbassi A. Supercritical water gasification of microalga *Chlorella* PTCC 6010 for hydrogen production: BoxBehnken optimization and evaluating catalytic effect of $\text{MnO}_2/\text{SiO}_2$ and NiO/SiO_2 . *Renew Energy* 2018;126:189-201.
- Sánchez C. Lignocellulosic residues: biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnol Adv* 2009;27:185–94.
- Sansaniwal, S.K., Rosen, M.A., Tyagi, S.K., 2017. Global challenges in the sustainable development of biomass gasification: an overview. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 80, 23–43.
- Satrio, J.A., Shanks B.H., Wheelock, T.D., 2000. A combined catalyst and sorbent for enhancing hydrogen production from coal or biomass. *Energy & fuels*, 21(1) 322-326 2007
- Savage PE, Levine RB, Huelsman CM. Chapter 8 hydrothermal processing of biomass. *Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals*. The Royal Society of Chemistry; 2010. p. 192–221.
- Savage PE, Supercrit J. *Fluids* 2009;47:407e14.
- Savage PE. *Catal Today* 2000;62:167-73.
- Schobert HH, Song C. Chemicals and materials from coal in the 21st century. *Fuel* 2002;81(1):15–32. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00203-9](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00203-9).
- Sealock LJ, Elliott DC. Method for the catalytic conversion of lignocellulosic materials. Google Patents; 1991.
- Seif S, Tavakoli O, Fatemi S, Bahmanyar H. Subcritical water gasification of beet-based distillery wastewater for hydrogen production. *J Supercrit Fluids* 2015;104:212–20.

- Sharma DK, Dhawan H. Separative Refining of Coals through Solvolytic Extraction under Milder Conditions: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2018;57:8361–80.
- Sikarwar, V.S., Zhao, M., Clough, P., et al., 2016. An overview of advances in biomass gasification. *Energy Environ. Sci.* 9, 2939–2977.
- Sinag A, Kruse A, Rathert J. Influence of the heating rate and the type of catalyst on the formation of key intermediates and on the generation of gases during hydrolysis of glucose in supercritical water in a batch reactor. *Ind Eng Chem Res* 2004;43:502–8.
- Sönmez Ö, Yıldız Ö, Çakır MÖ, Gözmen B, Giray ES. Influence of the addition of various ionic liquids on coal extraction with NMP. *Fuel* 2018;212:12–8. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.017>.
- Sricharoenchaikul V. Assessment of black liquor gasification in supercritical water. *Bioresour Technol* 2009;100(2):638–43. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.07.011>.
- Su H., Kanchanatip E., Wang D., Zheng R., Huang Z., Chen Y., Mubeen I., Yan M.i., Production of H₂-rich syngas from gasification of unsorted food waste in supercritical water, *Waste Manag.* 102 (2020) 520–527, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.11.018>
- Su W., Cai C., Liu P., Lin W., Liang B., Zhang H., Ma Z., Ma H., Xing Y., Liu W., 2020. Supercritical water gasification of food waste: Effect of parameters on hydrogen production 14744-14755
- Su Y, Zhu W, Gong M, Zhou H, Fan Y, Amuzu-Sefordzi B. Interaction between sewage sludge components lignin (phenol) and proteins (alanine) in supercritical water gasification. *Int J Hydrog Energy* 2015;40:9125–36.
- Sun R. Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose. Elsevier; 2010.

- Sundarrajan S, Allakhverdiev SI, Ramakrishna S. Progress and perspectives in micro direct methanol fuel cell. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37(10):8765–86. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.017>.
- Suzuki, T., Nakajima, S., Watanabe, Y., 1998. Catalytic Activity of Rare-Earth Compounds for the Steam and Carbon Dioxide Gasification of Coal1988 *Energy and Fuels*2, (6): 848-853).
- Takata E, Tsutsumi K, Tsutsumi Y, Tabata K. Production of monosaccharides from napier grass by hydrothermal process with phosphoric acid. *Bioresour Technol* 2013;143:53–8.
- Tekin K, Karagöz S, Bektaş S. A review of hydrothermal biomass processing.*Renew Sustain Energy Rev* 2014;40:673–87.
- Tekin K, Karagöz S. Non-catalytic and catalytic hydrothermal liquefaction of biomass. *Res Chem Intermed* 2013;39:485–98.
- Tian C, Liu Z, Zhang Y, Li B, Cao W, Lu H, et al. Hydrothermal liquefaction of harvested high-ash low-lipid algal biomass from Dianchi Lake: effects of operational parameters and relations of products. *Bioresour Technol* 2015;184:336–43.
- Tian D, Liu X, Ding M. CS₂ extraction and FT–IR & GC–MS analysis of a Chinese brown coal. *Mining Science and Technology* 2010;20:562–5. [https://doi.org/10.1016/S1674-5264\(09\)60244-1](https://doi.org/10.1016/S1674-5264(09)60244-1).
- Timpe, R.C., Wilson, W.G., Sears, R.E., 1991. Hydrogen from Low-Rank Coals: Char Properties and Reactivity of Gasification Feedstocks. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 30(2):303-312
- Tsujimura T, Suzuki Y. Development of a large-sized direct injection hydrogen engine for a stationary power generator. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:11355-69.
- Tukel S, Basım P, Yildirim D. Optimization of lipasecatalyzed synthesis of fructose stearate using response surface methodology. *J Artificial Cells Nanomed Biotechnol* 2013;41(5):344-51.

- Tukel S, Basım P, Yildirim D. Optimization of lipase-catalyzed synthesis of fructose stearate using response surface methodology. *J Artificial Cells Nanomed Biotechnol* 2013;41(5):344-51.
- Van Gerven T, Stankiewicz A. *Ind Eng Chem Res* 2009;48:2465-74.
- Van Rossum G, Potic B, Kersten S, Van Swaaij W. Catalytic gasification of dry and wet biomass. *Catal Today* 2009;145:10-8.
- Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG, Morgan TJ. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel* 2012;94:1-33.
- Vertes AA, Qureshi N, Yukawa H, Blaschek H. Biomass to biofuels: strategies for global industries. Wiley Online Library; 2010.
- Vostrikov AA, Fedyaeva ON, Dubov DY, Psarov SA, Sokol MY. Conversion of brown coal in supercritical water without and with addition of oxygen at continuous supply of coal-water slurry. *Energy* 2011;36(4):1948-55. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.05.004>.
- Waldner MH, Vogel F. *Ind Eng Chem Res* 2005;44:4543-51.
- Wang C., Jin H., Feng H., Wei W., Cao C., Cao W., 2020. Study on gasification mechanism of biomass waste in supercritical water based on product distribution. **International Journal of Hydrogen Energy** 28051-28061
- Wang Q, Rong N, Fan H, Meng Y, Fang M, Cheng L, Cen K. Enhanced hydrogen-rich gas production from steam gasification of coal in a pressurized fluidized bed with CaO as a CO₂ sorbent. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39(11):5781-92.
- Wang S, Guo Y, Chen C, Zhang J, Gong Y, Wang Y. Supercritical water oxidation of landfill leachate. *Waste Manag* 2011;31(9-10):2027-35. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.05.006>.

- Wang Y, Tang Y, Li R, Guo X, Hurley JP, Finkelman RB. Measurements of the leachability of potentially hazardous trace elements from solid coal gasification wastes in China. *Sci Total Environ* 2021;759:143463. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143463>.
- Watanabe M, Aizawa Y, Iida T, Levy C, Aida TM, Inomata H. Glucose reactions within the heating period and the effect of heating rate on the reactions in hot compressed water. *Carbohydr Res* 2005;340:1931–9.
- Watson, J., Zhang, Y., Si, B., et al., 2018. Gasification of biowaste: a critical review and outlooks. *Renewable Sus. Energy Rev.* 83, 1–17.
- Wei L, Xu S, Liu J, Liu C, Liu S. Hydrogen production in steam gasification of biomass with CaO as a CO₂ absorbent. *Energy Fuels* 2008;22(3):1997e2004. <https://doi.org/10.1021/ef700744a>.
- Wei N., Xu D., Hao B., Guo S., Guo Y., Wang S. chemical reactions of organic compounds in supercritical water gasification and oxidation. *Water research* 2021.116634
- Weingartner H, Franck EU. Supercritical water as a solvent. *Angew Chemie - Int Ed* 2005;44(18):2672–92. <https://doi.org/10.1002/anie.v44:1810.1002/anie.200462468>.
- Weingartner H, Franck EU. Supercritical water as a solvent. *Angew Chem Int Ed* 2005;44(18):2672e92. <https://doi.org/10.1002/anie.200462468>.
- Williams PT, Onwudili J. Composition of products from the supercritical water gasification of glucose: A model biomass compound. *Ind Eng Chem Res* 2005;44: 8739–49. <https://doi.org/10.1021/ie050733y>.
- World Energy Council. Steering committee. *Cold Reg Sci Technol* 1980;2 [viixiv].
- World energy scenarios 2016. World Energy Council; 2016.

- Wörmeyer K, Ingram T, Saake B, Brunner G, Smirnova I. Comparison of different pretreatment methods for lignocellulosic materials. Part II: influence of pretreatment on the properties of rye straw lignin. *Bioresour Technol* 2011;102:4157–64.
- Wu H, Hanna MA, Jones DD. Fluidized bed gasification of dairy manure by BoxeBehnken design. *Waste Manag Res* 2012;30(5):506-11.
- Wu Z, Yang W, Li Y, Zhang B, Yang B. On-line analysis on the interaction between organic compounds from co-pyrolysis of microalgae and low-rank coal: thermal behavior and kinetic characteristics. *Bioresour Technol* 2018;268:672-6.
- Wu, H., Quyn, D.M., Li, C.-Z., 2002. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part III. The importance of the interactions between volatiles and char at high temperature. *Fuel*, 81(8): 1033-1039
- Xu C, Hu S, Xiang J, Zhang LQ, Sun LS, Shuai C, Chen QD, He L, Edreis EMA. Interaction and kinetic analysis for coal and biomass co-gasification by TG-FTIR. *Bioresour Technol* 2014;154:313-21.
- Xu C-G, Cai J, Li X-S, Lv Q-N, Chen Z-Y, Deng H-W. Integrated process study on hydrate-based carbon dioxide separation from integrated gasification combined cycle (IGCC) synthesis gas in scaleD-up equipment. *Energy Fuels* 2012;26(10): 6442–8. <https://doi.org/10.1021/ef3011993>.
- Xu Y, Liu Y, Xie H, Chen M, Wang L. Experimental Study on Organic Sulfur Removal in Bituminous Coal by a 1-Carboxymethyl-3-methyl Imidazolium Bisulfate Ionic Liquid and Hydrogen Peroxide Solution 2020.
- Xu ZR, Zhu W, Htar SH. Partial oxidative gasification of municipal sludge in subcritical and supercritical water. *Environ Technol (United Kingdom)* 2012;33 (11):1217–23. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.618933>.

- Yakaboylu O, Harinck J, Smit KG, de Jong W. Supercritical water gasification of biomass: A literature and technology overview. *Energies* 2015;8:859–94. [https:// doi.org/10.3390/en8020859](https://doi.org/10.3390/en8020859).
- Yakaboylu O, Harinck J, Smit KG, De Jong W. Supercritical water gasification of biomass: a literature and technology overview. *Energies* 2015;8(2):859-94.
- Yanagida T, Minowa T, Nakamura A, Matsumura Y, Noda Y. Behavior of inorganic elements in poultry manure during supercritical water gasification. *Nihon Enerugi Gakkaishi/Journal Japan Inst Energy* 2008;87(9):731–6. [https:// doi.org/10.3775/jie.87.731](https://doi.org/10.3775/jie.87.731).
- Yeh S, Rubin ES. A centurial history of technological change and learning curves for pulverized coal-fired utility boilers. *Energy* 2007;32(10):1996–2005. [https:// doi.org/10.1016/j.energy.2007.03.004](https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.03.004).
- Yoshida Y, Dowaki K, Matsumura Y, Matsuhashi R, Li D, Ishitani H, et al. Comprehensive comparison of efficiency and CO₂ emissions between biomass energy conversion technologies - Position of supercritical water gasification in biomass technologies. *Biomass Bioenergy* 2003;25(3):257–72. [https://doi.org/ 10.1016/S0961-9534\(03\)00016-3](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(03)00016-3).
- Yu J, Jiang C, Guan Q, Gu J, Ning P, Miao R, et al. Conversion of low-grade coals in sub-and supercritical water: A review. *Fuel* 2018;217:275–84. [https://doi.org/ 10.1016/j.fuel.2017.12.113](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.113).
- Yu, J. , Savage, P.E. , 2000. Phenol oxidation over CuO/Al₂O₃ in supercritical water. *Applied Catalysis B: Environmental* 28, 275–288 .
- Zhang D, Guo L, Zhao J, Jin H, Cao W, Wang R, et al. Kinetics study for sodium transformation in supercritical water gasification of Zhundong coal. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43(30):13869–78. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.011>.

- Zhang J, Weng X, Han Y, Li W, Cheng J, Gan Z, et al. The effect of supercritical water on coal pyrolysis and hydrogen production: A combined ReaxFF and DFT study. *Fuel* 2013;108:682–90. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.064>.
- Zhang R, Jiang W, Cheng L, Sun B, Sun D, Bi J. Hydrogen production from lignite via supercritical water in flow-type reactor. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35(21): 11810–5. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.029>.
- Zhang X, Chen L, Kong W, Wang T, Zhang Q, Long J, et al. Upgrading of bio-oil to boiler fuel by catalytic hydrotreatment and esterification in an efficient process. *Energy* 2015;84:83-90.
- Zhang X, Tang W, Zhang Q, Wang T, Ma L. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds to hydrocarbon fuel over supported Ni-based catalysts. *Appl Energy* 2018;227:73-9.
- Zhang X, Zhang Q, Wang T, Li B, Xu Y, Ma L. Efficient upgrading process for production of low quality fuel from bio-oil. *Fuel* 2016;179:312e21.

ÖZGEÇMİŞ

Ender FAKI, İlkorta öğrenimini Madenli İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Nuran Yılmaz Lisesi'nde tamamladı. 2007 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2012 yılında mezun oldu. Yüksek Lisans öğrenimini 2013-2017 yılları arasında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi İnorganik Kimya Bölümünde tamamladı. Aynı yıl Çukurova Üniversitesi Analitik Kimya Bölümünde doktora öğrenimine başlamış ve 2022 yılında mezun olmuştur.