

**TARIMSAL ATIK KARIŞIMLARININ (ÇAY, TÛTÛN VE AYÇEKİRDEĞİ)
TERMOKİMYASAL YÖNTEMLE HETEROJEN KATALİZÖR EŞLİĞİNDE
GAZ ÜRÛNE DÖNÜŞTÛRÛLMESİ**

Elif Ece ÇAĞLI

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nezihe AYAS

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Şubat 2022

ÖZET

TARIMSAL ATIK KARIŞIMLARININ (ÇAY, TÜTÜN VE AYÇEKİRDEĞİ) TERMOKİMYASAL YÖNTEMLE HETEROJEN KATALİZÖR EŞLİĞİNDE GAZ ÜRÜNE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ

Elif Ece ÇAĞLI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Şubat 2022

Danışman: Prof. Dr. Nezihe AYAS

Çalışmanın amacı atık tarımsal karışımlarından (biyokütle) katalitik termokimyasal dönüşüm yöntemleri ile hidrojen zengin gaz elde etmektir. Bu çalışmada ayçekirdeği küspesi, çay ve tütün atıkları eşit oranda karıştırılarak kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılmak için farklı Ni oranlarında (%10, 20, 30) farklı kil destekleri (bentonit ve kaolen) kullanılarak emdirme yöntemi ile katalizörler sentezlenip TGA, FT-IR, XRD, XRF, SEM ve BET analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Katalizörlerin aktivitesi gazlaştırma, sıvılaştırma ve buhar reforminginde test edilmiştir.

Gazlaştırma çalışmalarında reaksiyon sıcaklığı (650-850 °C), reaksiyon süresi (15-30 dk), ve farklı katalizörlerin gaz ürün dağılımına etkisi araştırılmıştır. En yüksek H₂ verimi 6,86 mol H₂/kg biyokütle olarak 650 °C’de 15 dk %20 oranında 30Ni/K-Kao kullanılarak elde edilmiştir.

Sıvılaştırma ve buhar reformingi olmak üzere iki kademeli işlem uygulanarak biyokütleden gaz ürün elde edilmiştir. Sıvılaştırma çalışmalarında (350 °C, 60 dk, 50/1 su/biyokütle ve %10 katalizör sabit koşullarında) katalizör tipinin (K-Bent, 30Ni/K-Bent, K-Kao ve 30Ni/K-Kao) etkisi araştırılmıştır olup 30Ni/K-Bent katalizörü kullanılarak %85 sıvı ürün verimine ulaşılmıştır. Sıvı ürünün buhar reforminginde (24/3 su/sıvı ürün oranı ve 0,5 g katalizör sabit koşullarda) reaksiyon sıcaklığının (600-850 °C) etkisi araştırılmıştır. En yüksek H₂ verimi 30Ni/K-Bent katalizörü kullanılarak 850 °C’de 56,52 mol H₂/kg sıvı ürün olarak elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Tarımsal atık, Ni-Kaolen, Ni-Bentonit, Gazlaştırma, Hidrojen

ABSTRACT

CONVERSION OF AGRICULTURAL WASTE MIXTURES (TEA, TOBACCO AND SUNFLOWER SEEDS) TO GASEOUS PRODUCT IN PRESENCE OF HETEROGENEOUS CATALYST BY THERMOCHEMICAL METHOD

Elif Ece ÇAĞLI

Department of Chemical Engineering

Programme in Unit Operations and Thermodynamic

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, February 2022

Supervisor: Prof. Dr. Nezihe AYAS

The aim of the study is to obtain hydrogen-rich gas by catalytic thermochemical conversion methods from waste agricultural mixtures (biomass). In this study, sunflower seed pulp, tea and tobacco wastes were mixed in equal proportions. Catalysts were synthesized by the impregnation method using different clay supports (bentonite and kaolin) at different Ni ratios (10, 20, 30%) in order to use in experimental studies and characterized by TGA, FT-IR, XRD, XRF, SEM and BET analysis methods. The activity of the catalysts was tested in gasification, liquefaction and steam reforming.

In the gasification studies, the effect of reaction temperature (650-850 °C), reaction time (15-30 min), and the effects of different catalysts on the gas product distribution were investigated. The highest H₂ yield was obtained by using 20% 30Ni/K-Kao for 15 minutes at 650 °C as 6,86 mol H₂/kg biomass.

The gas product was obtained from biomass by applying two-stage processes, liquefaction and steam reforming. The effect of catalyst type (K-Bent, 30Ni/K-Bent, K-Kao and 30Ni/K-Kao) was investigated in liquefaction (at 350 °C, 60 min, 50/1 water/biomass and 10% catalyst constant conditions). The liquid product yield was achieved as 85% by using 30Ni/K-Bent catalyst. The effect of the reaction temperature (600-850 °C) on the steam reforming of the liquid product (24/3 water/liquid product ratio and 0,5 g catalyst at constant conditions) was investigated. The highest H₂ yield was obtained as 56,52 mol H₂/kg liquid product at 850 °C using 30Ni/K-Bent catalyst.

Keywords: Agricultural waste, Ni-Kaolin, Ni-Bentonite, Gasification, Hydrogen.

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans çalışmalarım boyunca her daim ilgisini, sabrını esirgemeyen, her sorumu anlayışla cevaplayan bilgisi, tecrübesi ve önerileriyle çalışmamı yönlendiren, kendisinden çok şey öğrendiğim saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Nezihe AYAS’a,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman tecrübelerini benimle paylaşan Kimya Yüksek Mühendisi Fahriye DÖNMEZ ve Kimya Yüksek Mühendisi Vildan AKER’e, güzel arkadaşlığı ve çalışmalarımdeki desteğinden dolayı Kimya Mühendisi Özgecan ÇAĞLAYAN’a ve tüm laboratuvar arkadaşlarıma,

Katalizörlerimin BET ve SEM karakterizasyonlarında büyük bir özveri ile yardımcı olan değerli arkadaşım Araş. Gör. Burcu KİREN’e ve Araş. Gör. Alattin ÇAKAN’a,

“Türkiye Ekonomisinin Yeşil Büyüme Yolunda Kalkınmasını Desteklemek Amacıyla Sürdürülebilir Biyokütle Kullanımı Projesi” kapsamında tezime kısmi destekte bulunan T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü (TAGEM) ile Birleşmiş Milletler Sınai Kalkınma Teşkilatı (UNIDO)’na

Katalizörlerimin XRD ve XRF analizlerinin yapılmasındaki desteklerinden dolayı Seramik Araştırma Merkezi (SAM) çalışanlarından Orhan ÇETİN ve Ferhat POLAT’a,

Hayatımın her anında yanımda olan bugünlere gelmem için maddi ve manevi büyük fedakârlıklar gösteren her kararında arkamda durup beni destekleyen canım annem Meral ÇAĞLI’ya, güzel kalbiyle her zaman yanımda olan yaşadığım her büyük zorlukta bana yol gösteren hayattaki en büyük şansım olan ablam Merve ÇAĞLI ÇOKER’e ve bana her zaman bir abi olan eniştem Ali ÇOKER’e teşekkürü borç bilirim.

Son olarak yüksek lisans tezimi şu an yanımda olamasa da sevgisini kalbimin en derinliklerinde hissettiğim bana her daim inanan ve güvenen canım babam Ahmet Zafer ÇAĞLI’ya adıyorum.

Elif Ece ÇAĞLI

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

Elif Ece ÇAĞLI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGE DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. KATALİZÖR.....	3
2.1. Katalizör Sınıflandırılması.....	4
2.1.1. Homojen katalizörler	4
2.1.2. Heterojen katalizörler	4
2.1.3. Biyokatalizörler	6
2.2. Katalizör Özellikleri ve Deaktivasyonu	6
2.2.1. Katalizör özellikleri.....	7
2.2.2. Katalizör deaktivasyonu	8
2.3. Katalizör Sentez Yöntemleri	11
2.3.1. Emdirme.....	11
2.3.2. Çöktürme ve birlikte çöktürme.....	12
2.3.3. İyon değişim	12
2.3.4. Sol-jel	13
2.4. Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri.....	13
2.4.1. X-ışını floresans spektroskopisi (XRF).....	14
2.4.2. X-ışınları difraktometresi (XRD).....	14

2.4.3. Taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	15
2.4.4. Termogravimetrik analiz (TGA)	16
2.4.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)	16
2.4.6. Brunauer, Emmett ve Teller yüzey alanı ölçümü (BET)	17
3. HİDROJEN	19
3.1. Hidrojenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	20
3.2. Hidrojen Üretim Yöntemleri.....	22
3.2.1. Biyolojik dönüşüm yöntemleri	22
3.2.1.1. <i>Biyofotoliz</i>	23
3.2.1.2. <i>Karanlık fermantasyon</i>	23
3.2.1.3. <i>Fotofermantasyon</i>	23
3.2.2. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi	23
3.2.2.1. <i>Hidrokarbon reformingi</i>	24
3.2.2.2. <i>Hidrokarbon pirolizi</i>	24
3.2.3. Termokimyasal dönüşüm yöntemleri.....	24
3.2.3.1. <i>Doğrudan yakma</i>	25
3.2.3.2. <i>Piroliz</i>	25
3.2.3.3. <i>Gazlaştırma</i>	25
3.2.3.4. <i>Sıvılaştırma</i>	25
3.2.4. Suyun ayrıştırılması ile hidrojen üretimi.....	26
3.2.4.1. <i>Fotoelektroliz</i>	26
3.2.4.2. <i>Elektroliz</i>	26
3.2.4.3. <i>Termoliz</i>	26
4. BİYOKÜTLENİN GAZLAŞTIRILMASI.....	27
4.1. Gazlaştırıcı Tipleri	28
4.1.1. Sabit yataklı gazlaştırıcılar	29
4.1.1.1. <i>Aşağı akışlı gazlaştırıcılar</i>	29
4.1.1.2. <i>Yukarı akışlı gazlaştırıcılar</i>	30
4.1.1.3. <i>Çapraz akışlı gazlaştırıcılar</i>	30
4.1.2. Akışkan yataklı gazlaştırıcılar	30
4.1.3. Sürüklemeli akışlı gazlaştırıcılar	31
4.2. Gazlaştırma İşleminde Kullanılan Katalizörler	32

4.2.1. Sentetik katalizörler	32
4.2.2. Mineraller.....	33
4.2.2.1. Bentonit.....	33
4.2.2.2. Kaolen	34
5. BİYOKÜTLE	35
5.1. Biyokütle Bileşenleri	36
5.1.1. Selüloz.....	36
5.1.2. Hemiselüloz	37
5.1.3. Lignin.....	38
5.1.4. Ekstraktifler.....	39
5.1.5. İnorganik mineraller	39
5.2. Çay.....	39
5.2.1. Çay üretim basamakları.....	40
5.2.2. Çay atığı ile ilgili yapılmış termokimyasal çalışmalar	43
5.3. Ayçiçeği	44
5.3.1. Ayçekirdeği küspesi.....	46
5.3.2. Ayçiçeği atıkları ile ilgili yapılmış termokimyasal çalışmalar.....	46
5.4. Tütün	47
5.4.1. Tütün atığı.....	49
5.4.2. Tütün atığı ile ilgili yapılmış termokimyasal çalışmalar	49
6. BİYOKÜTLE GAZLAŞTIRMA TESİSLERİ İLE İLGİLİ YAPILMIŞ FİZİBİLİTE ÇALIŞMALARI.....	52
7. DENEYSEL ÇALIŞMA	56
7.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Materyal, Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	56
7.1.1. Materyaller	56
7.1.2. Kimyasallar	56
7.1.3. Cihazlar	57
7.2. Yöntem	58
7.2.1. Biyokütle karışımının karakterizasyonu.....	58
7.2.1.1. Nem tayini.....	58
7.2.1.2. Kül tayini.....	58

7.2.1.3. Ekstraktif madde miktarının belirlenmesi	59
7.1.2.4. Hemiselüloz miktarının belirlenmesi	59
7.1.2.5. Lignin miktarının belirlenmesi	59
7.1.2.6. Selüloz miktarının belirlenmesi	60
7.2.2. Destek materyale uygulanan ön işlemler	60
7.2.3. Katalizör sentezi	60
7.2.3.1. Emdirme yöntemi ile katalizör sentezi	61
7.2.3. Katalizör karakterizasyon teknikleri	62
7.2.2.1. TG analizi	63
7.2.2.3. FT-IR analizi	64
7.2.2.4. XRD analizi	64
7.2.2.5. XRF analizi	64
7.2.2.6. BET analizi	64
7.2.2.7. SEM analizi	64
7.2.3. Aktivite Testleri	64
7.2.3.1. Biyokütle karışımının gazlaştırılması	65
7.2.3.2. Biyokütle karışımından iki kademeli olarak gaz ürün eldesi	67
7.2.4. Gaz ürünlerin üst ısı değeri belirlenmesi	70
7.2.5. Ürünlerin analizi	71
7.2.5.1. Gaz ürün analizi	71
7.2.5.2. Kullanılmış katalizörlerin analizi	71
7.2.5.3. Sıvı ürün analizi	71
8. SONUÇLAR	73
8.1. Biyokütle Karışımının Karakterizasyon Sonuçları	73
8.1.1. Elementel analiz	73
8.1.2. Biyokütle karışımının TG analizi sonucu	74
8.1.3. Biyokütle karışımının FT-IR sonucu	75
8.2. Katalizör Karakterizasyonları	76
8.2.1. XRF sonuçları	76
8.2.2. XRD sonuçları	78
8.2.3. FT-IR sonuçları	81
8.2.4. TGA sonuçları	84

8.2.5. BET sonuçları	86
8.2.6. SEM sonuçları.....	87
8.3. Aktivite Test Sonuçları	90
8.3.1. Gazlaştırma	90
8.3.1.1. Sıcaklığının etkisi.....	90
8.3.1.2. Sürenin etkisi	92
8.3.1.3. Bentonit destekli katalizörlerin aktiviteleri.....	94
8.3.1.4. Kaolen destekli katalizörlerin aktiviteleri	103
8.3.2. Biyokütle karışımından iki kademeli olarak gaz ürün eldesi.....	108
8.3.2.1. Sıvılaştırma	108
8.3.2.2. Sıvı ürün buhar reformingi.....	112
8.4. Sıvı ürünün GC/MS analizi sonucu	116
8.5. Kullanılmış Katalizörlerin XRD analiz sonuçları.....	118
8.5.1. Gazlaştırmada kullanılmış katalizörlerin XRD analizi	118
8.5.2. Sıvılaştırmada kullanılmış katalizörlerin XRD analizi.....	121
9. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	122
KAYNAKÇA.....	126
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGE DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması.....	5
Çizelge 2.2. Katalizörün deaktive olma nedenleri ve sonuçları	8
Çizelge 2.3. Katalizör zehirlenmesinin kökeni.....	9
Çizelge 2.4. Katalitik reaksiyonlarda oluşan uçucu bileşiklerin türleri ve örnekleri	11
Çizelge 3.1. Hidrojenin diğer yakıtlarla karşılaştırılması.....	20
Çizelge 3.2. Hidrojenin özellikleri	21
Çizelge 4.1. Gazlaştırma reaksiyonları	28
Çizelge 5.1. Biyokütle çeşitlerinin gruplandırılması	35
Çizelge 5.2. Çayın kimyasal bileşimi	40
Çizelge 5.3. Dünya çay üretim verileri.....	42
Çizelge 5.4. Son 10 yıldaki Türkiye’de çay istatistikleri	42
Çizelge 5.5. 2019 yılı Dünya’da ayçiçeği üretim verileri.....	45
Çizelge 5.6. Türkiye’deki son 10 yıldaki ayçiçeği üretim verileri	45
Çizelge 5.7. 2019 yılındaki dünya genelinde tütün üretimi verileri	48
Çizelge 5.8. Türkiye’de son 10 yıldaki tütün üretimi verileri	49
Çizelge 5.9. Literatürdeki bazı biyokütle gazlaştırılması sonucundaki H ₂ verimleri	51
Çizelge 7.1. Kullanılan kimyasalların adı, formülü, saflık (%) ve markaları.....	56
Çizelge 7.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazların marka ve modelleri	57
Çizelge 7.3. Sentezlenen katalizörler ve parametreleri	62
Çizelge 7.4. Destek malzemeleri ve kalsine edilen katalizörlere uygulanan karakterizasyon teknikleri	63
Çizelge 7.5. Gazlaştırma deneylerindeki çalışma parametreleri	66
Çizelge 7.6. Sıvı ürünün buhar reformingindeki çalışma parametreleri.....	69
Çizelge 7.7. Bileşiklerin üst ısı değerleri.....	70
Çizelge 7.8. μ -GC analiz koşulları	71
Çizelge 7.9. GC-MS analiz koşulları	72
Çizelge 8.1. Biyokütle karışımının elementel analiz sonuçları	73
Çizelge 8.2. Biyokütle karışımının kısa analizi	73
Çizelge 8.3. Bentonit ve bentonit destekli katalizörlerin kütlece bileşimleri	76
Çizelge 8.4. Kaolen ve kaolen destekli katalizörlerin kütlece bileşimleri.....	77

Çizelge 8.5. Destek malzemelerinin ve sentezlenen katalizörlerin BET analiz sonuçları	87
Çizelge 8.6. Gaz ürün bileşen verim dağılımı ve ısı değerleri (15dk, katalizörsüz, 3L/sa hava).....	90
Çizelge 8.7. Gaz ürün bileşen verim dağılımı ve ısı değerleri (750 °C, katalizörsüz, 3 L/sa hava)	92
Çizelge 8.8. Gaz ürün bileşen verim dağılımı ve ısı değerleri (650 °C, 15dk, 3L/sa hava, %20 katalizör)	95
Çizelge 8.9. Gaz ürün bileşen verim dağılımı ve ısı değerleri (650 °C, 15dk, 3L/sa hava, %20 katalizör)	96
Çizelge 8.10. Gaz ürün bileşen verim dağılımı ve ısı değerleri (650 °C, 15dk, 3L/sa hava, %20 katalizör)	98
Çizelge 8.11. Gaz ürün bileşen verim dağılımı ve ısı değerleri (650 °C, 15dk, 3L/sa hava, %20 katalizör)	100
Çizelge 8.12. Gaz ürün bileşen verimi dağılımı ve ısı değerleri (650 °C, 15dk, 3L/sa hava, %20 katalizör)	101
Çizelge 8.13. Gaz ürün bileşen verimi dağılımı ve ısı değerleri (650 °C, 15dk, 3L/sa hava, %20 katalizör)	103
Çizelge 8.14. Gaz ürün bileşen verimi dağılımı ve ısı değerleri (650 °C, 15dk, 3L/sa hava, %20 katalizör)	105
Çizelge 8.15. Gaz ürün bileşen verimi dağılımı ve ısı değerleri (650 °C, 15dk, 3L/sa hava, %20 katalizör)	106
Çizelge 8.16. Gaz ürün bileşen verimi dağılımı ve ısı değerleri (350 °C, 175 bar, 60 dk, %10 katalizör).....	108
Çizelge 8.17. Gaz ürün bileşen verimi dağılımı ve ısı değerleri (350 °C, 60dk, 175 bar, %10 katalizör).....	110
Çizelge 8.18. 30Ni/K-Bent katalizörü kullanılarak elde edilen sıvı ürünün katalizörsüz buhar reformingi (Su/sıvı ürün oranı 24/3, 0,1 L/dk azot)	113
Çizelge 8.19. K-Bent katalizörü kullanılarak elde edilen sıvı ürünün katalizörsüz buhar reformingi (Su/sıvı ürün oranı 24/3,0,1L/dk azot).....	114
Çizelge 8.20. 30Ni/K-Bent katalizörü kullanılarak elde edilen sıvı ürünün 30Ni/K-Bent katalizörlü buhar reformingi (Su/sıvı ürün oranı 24/3, 0,1 L/dk azot).....	115

Çizelge 8.21. 30Ni/K-Kao katalizörü kullanılarak elde edilen sıvı ürünün GC-MS analiz sonuçları	117
Çizelge 9.1. Gazlaştırma ve sıvılaştırma+buhar reformingi en yüksek H ₂ verimi ve seçicilikleri (%)	123



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Gaz halindeki tepkenler ve ürünler ve bir katı katalizör ile heterojen bir katalitik reaksiyonun potansiyel enerji diyagramı	3
Şekil 2.2. Karbon birikimi nedeniyle desteklenen bir metal katalizörün kirlenme, kristalit kapsülleme ve gözenek tıkanmasının kavramsal modeli	10
Şekil 3.1. Hidrojenin izotopları	21
Şekil 3.2. Hidrojen üretim yöntemlerinin sınıflandırılması	22
Şekil 4.1. Aşağı akışlı gazlaştırıcı modeli	29
Şekil 4.2. Akışkan yataklı gazlaştırıcılar (a) kabarcık yataklı, (b) sirkülasyonlu yataklı	31
Şekil 4.3. Biyokütle gazlaştırmasında kullanılan katalizör tipleri	32
Şekil 5.1. Biyokütle bileşenleri	36
Şekil 5.2. Selülozun kimyasal yapısı	36
Şekil 5.3. Hemiselüloz ana bileşenleri	37
Şekil 5.4. Lignin ana bileşenleri	38
Şekil 7.1. Emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin şematik olarak sentez basamakları	61
Şekil 7.2. Yukarı akışlı gazlaştırma sistemi	65
Şekil 7.3. Yüksek basınç yüksek sıcaklık kesikli reaktör sistemi	67
Şekil 7.4. Sürekli beslemeli reaktör sistemi	69
Şekil 8.1. Biyokütle karışımının a) azot ortamında, b) hava ortamında elde edilen TG ve DTG eğrileri	74
Şekil 8.2. Biyokütle karışımının FT-IR spektrumu	75
Şekil 8.3. Bentonit ve bentonit destekli katalizörlerin XRD desenleri	79
Şekil 8.4. Kaolen ve kaolen destekli katalizörlerin XRD desenleri	80
Şekil 8.5. Bentonit ve bentonit destekli katalizörlerin FT-IR spektrumları	82
Şekil 8.6. Kaolen ve kaolen destekli katalizörlerin FT-IR spektrumları	83
Şekil 8.7. Bentonit ve bentonit destekli sentezlenen katalizörlerin TG ve DTG termogramları	84
Şekil 8.8. Kaolen ve kaolen destekli sentezlenen katalizörlerin TG ve DTG termogramları	85

Şekil 8.9. SEM-EDS analiz görüntüleri (a) Kao, (b) K-Kao, (c) 30Ni/Kao, and (d) 30Ni/K-Kao.....	89
Şekil 8.10. Reaksiyon sıcaklığının gaz ürün bileşen verimi dağılımına etkisi (15dk, katalizörsüz, 3L/sa hava)	91
Şekil 8.11. Reaksiyon sıcaklığının ürün dağılımına etkisi (15 dk, katalizörsüz, 3 L/sa hava).....	92
Şekil 8.12. Reaksiyon süresinin gaz ürün bileşen verim dağılımına etkisi (750 °C, katalizörsüz, 3L/sa hava)	93
Şekil 8.13. Reaksiyon süresinin ürün dağılımına etkisi (750 °C, katalizörsüz, 3L/sa hava).....	94
Şekil 8.14. Ni (% a/a) miktarının gaz ürün bileşen verim dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)	95
Şekil 8.15. Ni (%a/a) miktarının ürünün dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)	96
Şekil 8.16. Kalsinasyon sıcaklığının gaz ürün bileşen verimi dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör).....	97
Şekil 8.17. Kalsinasyon sıcaklığının ürün dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)	98
Şekil 8.18. Kalsinasyon süresinin gaz ürün bileşen verimi dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)	99
Şekil 8.19. Kalsinasyon süresinin ürün dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)	99
Şekil 8.20. Bentonitin asitle ön işleminin gaz ürün bileşen verimi dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör).....	100
Şekil 8.21. Bentonitin asitle ön işleminin ürün dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)	101
Şekil 8.22. Bentonitin ön kalsinasyonunun gaz ürün bileşen verimi dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)	102
Şekil 8.23. Bentonitin ön kalsinasyonunun ürün dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)	102
Şekil 8.24. Ni yükleme miktarının gaz ürün bileşen verimi dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)	104

Şekil 8.25. Ni (% a/a) miktarının ürün dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)	104
Şekil 8.26. Kalsinasyon sıcaklığının gaz ürün bileşen verimi dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)	105
Şekil 8.27. Kalsinasyon sıcaklığının ürün dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)	106
Şekil 8.28. Kaolenin ön kalsinasyonunun gaz ürün bileşen verimi dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)	107
Şekil 8.29. Kaolenin ön kalsinasyonunun ürün dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)	107
Şekil 8.30. Katalizörün gaz ürün bileşen verimi dağılımına etkisi (350 °C, 60 dk, su/biyokütle: 50/1, %10 katalizör)	109
Şekil 8.31. Bentonit destekli katalizörlerin katı, sıvı ve gaz ürün verimine etkisi (350 °C, 60 dk, 175 bar, su/biyokütle: 50/1, %10 katalizör)	110
Şekil 8.32. Kaolen destekli katalizörlerin gaz ürün bileşen verimi dağılımına etkisi (350 °C, 60 dk, 175 bar, su/biyokütle: 50/1, %10 katalizör)	111
Şekil 8.33. Kaolen destekli katalizörlerin katı, sıvı ve gaz ürün verimine etkisi (350 °C, 60 dk, 175 bar, su/biyokütle: 50/1, %10 katalizör)	112
Şekil 8.34. Sıcaklığı H ₂ verimine etkisi.....	113
Şekil 8.35. Sıcaklığın H ₂ verimine etkisi.....	114
Şekil 8.36. Sıcaklığın H ₂ verimine etkisi.....	116
Şekil 8.37. 650 °C’ de ve 15 dk’ da 30Ni/K-Kao katalizörü ile yapılan deney sonucunda elde edilen sıvı ürün GC/MS kromatogramı.....	117
Şekil 8.38. Gazlaştırma sonucunda elde edilen kullanılmış bentonit destekli katalizörlerin XRD desenleri	119
Şekil 8.39. Gazlaştırma sonucunda elde edilen kullanılmış kaolen destekli katalizörlerin XRD desenleri	120
Şekil 8.40. Sıvılaştırma sonucunda elde edilen katı ürünlerin XRD kırınımları a) bentonit destekli b) kaolen destekli.....	121

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a/a	: Kütlece
θ	: Yansıma açısı
μ -GC	: Mikro gaz kromatografisi
A-Bent	: Asit ile yıkanan bentonit
BET	: Brunauer, Emmett ve Teller
Bent	: Bentonit
DTG	: Diferansiyel termogravimetri
EDS	: Enerji dağılımlı X-Ray spektroskopisi
FT-IR	: Fourier d�n����ml� kızıll�tesi spektroskopisi
GC-MS	: Gaz kromatografisi-Kütle spektroskopisi
ha	: Hektar
K-Bent	: Kalsine edilen bentonit
Kao	: Kaolen
K-Kao	: Kalsine edilen kaolen
kg	: Kilogram
kWh	: Kilowatt saat
L	: Litre
m	: Metre
mL	: Mililitre
MW	: Megawatt
sa	: Saat
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
XRD	: X-ışınları diffraktometresi
XRF	: X-ışınları floresansı

1. GİRİŞ

Son yıllarda dünya nüfusunun artması, ekonominin gelişmesi ve iklim değişikliğine bağlı olarak artan enerji talebi, yenilenebilir enerji kaynaklarına duyulan ihtiyacın artmasına sebep olmuştur. Enerji ihtiyacının çoğunlukla kısıtlı olan fosil kaynaklardan karşılanması, çevreyi kirleten ve küresel ısınmaya sebep olan sera gazı emisyonlarını arttırmasının yanı sıra bir enerji krizine neden olmaktadır.

Hidrojen, küresel ısınma gibi artan çevresel problemleri azaltmaya yardımcı olabilecek ve fosil yakıtların tükenmesini azaltmak için fosil yakıtların yerini alabilecek, gelecek için önemli bir yakıt olarak görülmektedir. Ayrıca, hidrojenin temiz bir enerji taşıyıcısı olarak petrole olan bağımlılığı azaltması ve dünyanın gelecekteki enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılaması beklenmektedir. Hidrojen yakıtının çevre dostu olması, temizliği ve konvansiyonel yakıtlar arasında en yüksek enerji içeriğine (141,8 MJ/kg) sahip olması sebebi ile geleceğin enerjisi olarak kabul edilmekte ve dünyanın birçok yerinde ilgi odağı haline gelmiştir (Abe vd., 2019). Günümüzde, toplam hidrojen üretiminin yaklaşık %90'ı, özellikle doğal gaz olmak üzere fosil yakıtlardan elde edilmektedir ancak hidrojen yenilenebilir ve yenilenemeyen enerji kaynaklarından da elde edilebilmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından biyokütle, rüzgâr ve güneş enerjisinden hidrojen üretilmektedir.

Yenilenebilir bir enerji kaynağı olan biyokütle, çoğunlukla bitkiler, bitki kaynaklı malzemeler, yaşayan veya yakın zamanda yaşamış olan organizmalardan elde edilen biyolojik malzemelerdir. Biyokütle kaynaklarından olan odunsu bitkiler, otsu bitkiler ve tarımsal atıklar gibi malzemeler yenilenebilir enerji kaynağı olarak günden güne daha çok ilgi görmektedir. Artan kaynak talepleri ve çevresel kaygılar, biyokütle enerjisi gibi yenilenebilir enerjilere gösterilen ilgiyi arttırmaktadır. Biyokütle enerjisinin, CO₂ nötr olması, yenilenebilir olması sebebi ile fosil yakıtlara göre avantajlara sahip olması ve diğer sera gazları emisyonları dahil olmak üzere önemli çevresel faydalara sahiptir.

Tarımsal atıkların bertaraf edilmesinin en geleneksel yolu, enerji elde etmek için yakmak veya depolamaktır. Ancak hem yakma hem de düzenli depolama çevresel kirlilik sorunlarına neden olmaktadır. Yakma ve depolama gibi bertaraf etme yöntemleri yerine alternatif yollarından birisi de gazlaştırmadır (Wan Ab Karim Ghani vd., 2009).

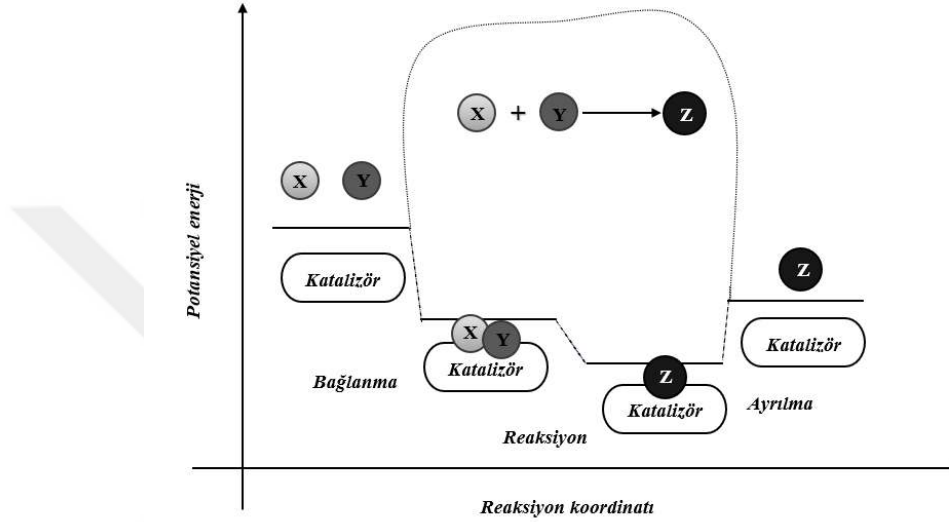
Biyokütle gazlaştırma işlemi, karbonlu malzemelerin yüksek sıcaklık ortamında sentez gazı (yanıcı gaz), çar ve sıvı ürüne (katran) dönüştürülmesidir. Sentez gazı, yüksek bir ısıtma gücüne sahiptir ve kimyasal, enerji üretimi veya biyoyakıt üretimi için kullanılabilir. Kısmi oksidasyon işlemi için sınırlı gazlaştırıcı gaz ortamında gerçekleştirilir. Hava, buhar, oksijen veya karışımları gazlaştırma gazı olarak kullanılmaktadır (Fernandez vd., 2020).

Gazlaştırma işlemi sırasında katran oluşumunu azaltmak ve hidrojen verimini arttırmak için katalizörler kullanılmaktadır. Katalizörlerin ucuz olması, toksik olmaması, kolay erişilebilir olması, katran gidermesi ve yüksek kaliteli sentez gazı sağlaması önemlidir. Mineral bazlı katalizörler (dolomit, olivin, kaolen vb.), alkali toprak katalizörleri, soy metal (Au, Pt, Pd, vb.) bazlı ve Ni bazlı katalizörleri gazlaştırma işleminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Rapagnà vd., 2000; Garcia vd., 2002; Guo vd., 2015). Ni bazlı katalizörler düşük maliyetlidir, katalitik etkisi yüksektir ve katran oluşumunu azaltmada etkilidir (Wu ve Williams, 2011). Destek malzemeleri, kullanılan aktif metalin yanı sıra katalizör tasarımında önemli bileşenlerden birisidir. Kullanılan destek malzemesi yüksek yüzey alanına sahip katalizör sentezlenmesini sağlar bu yüzden seçilen destek malzemesinin yüksek yüzey alanına, geniş gözenek çapı ve hacmine, yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip olması önemlidir. Bu özelliklerle uyumlu destek malzemesi olarak doğal mineralleri (killer) kullanmak ilgi çekici bir seçenektir (Trimm, 1991; Islam, 2020).

Bu çalışmada, katalizörler çeşitli miktarlarda Ni metali (ağırlıkça %10, 20 ve 30) yüklenerek ıslak emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Destek malzemesi olarak kullanılan bentonit ve kaolen killere çeşitli ön işlemler (ön kalsinasyon, asit ile yıkama) de uygulanmıştır. Destek malzemeleri ve sentezlenen katalizörler Termogravimetrik analiz (TGA), Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR), X-Işınları floresans spektroskopisi (XRF), X-Işınları difraktometresi (XRD), Brunauer, Emmett ve Teller (BET) ve Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin aktivitesi, termokimyasal dönüşüm yöntemleri (gazlaştırma, sıvılaştırma ve buhar reformingi) ile incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı ve farklı katalizörlerin hidrojen verimine etkisi araştırılmıştır.

2. KATALİZÖR

Katalizör, kimyasal reaksiyonları hızlandırmak için kullanılan maddelerdir ve gerçekleşen reaksiyon sonunda değişmeden geri kazanılabilmektedir. İstenilen verimde ürün elde etmek için neredeyse tüm reaksiyonlarda katalizöre ihtiyaç duyulmaktadır.



Şekil 2.1. Gaz halindeki tepkenler ve ürünler ve bir katı katalizör ile heterojen bir katalitik reaksiyonun potansiyel enerji diyagramı

Şekil 2.1’de katalitik ve katalitik olmayan reaksiyonlar görülmektedir. X ve Y reaktantlarının katalizöre bağlanmasıyla başlamaktadır (Chorkendorff ve Niemantsverdriet, 2013). Aktifleştirilmiş kompleks oluşumu ekzotermiktir ve bu da enerjinin düşürülmesi anlamına gelmektedir. Katalizöre bağlıken X ve Y tepkenleri arasında reaksiyon gerçekleşmektedir. Reaksiyonun gerçekleşmesi için enerji bariyerini geçmesi gerekir ve bu da yeterli enerjiyle çarpışmasıyla reaksiyonunun ilerlemesini sağlar. Bu adım aktivasyon enerjisi (ΔE_{kat}) ile ilgilidir.

Reaksiyon sonunda, Z ürünü endotermik bir adımla katalizörden ayrılır. Katalitik olan ve katalitik olmayan reaksiyonlar kıyaslandığında katalitik olan reaksiyon için gerekli olan enerji miktarı daha azdır. Katalitik reaksiyonlar ve katalitik olmayan reaksiyonlar için entalpi değişimi (ΔH) ve Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) aynıdır bu yüzden katalizör genel reaksiyon için denge sabitini etkilemez. Katalizör kinetiğini

değiştirir fakat, termodinamiğini değiştiremez. Bir katalizör, yalnızca reaksiyonun nihai durumuna ulaşma yolunu etkiler (Chorkendorff ve Niemantsverdriet, 2013).

2.1. Katalizör Sınıflandırılması

Katalizörler yapıları, bileşimleri ve uygulama alanları gibi çeşitli kriterlere göre sınıflandırılabilir. Temel olarak homojen katalizörler, heterojen katalizör ve biyokatalizörler olmak üzere üç gruba ayrılmaktadırlar.

2.1.1. Homojen katalizörler

Reaktantlarla aynı fazda olan katalizörler homojen katalizörlerdir. En basit örneklerinden birisi de atmosferdeki ozonun klor atomları ile reaksiyona girmesi sonucu ayrışmasıdır (Chorkendorff ve Niemantsverdriet, 2013).



Bir başka örnek olarak da esterlerin asitler ile hidrolizi (sıvı/sıvı) ve potasyum kloratın mangan dioksit (katı/katı) ile ayrıştırılması gösterilebilir. Homojen katalizörlerin reaksiyon sonunda ayrıştırılması zor olmasından dolayı endüstriyel olarak kullanımı sınırlıdır. Özel kimyasallar, ilaçlar ve gıda endüstrisinde kullanımı mevcuttur (Richardson, 1989).

2.1.2. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizörler, reaktantlarla farklı fazda bulunurlar. Genel olarak, katalizör katı halde bulunurken, reaktantlar gaz veya sıvı haldedir. Heterojen katalitik reaksiyonlar, katı katalizörün yüzeyine adsorbe olan bileşikler arasında gerçekleşir. Heterojen katalizörler için reaksiyon basamakları aşağıdaki gibidir.

- i. Reaksiyona giren maddelerin katalizör partikülü üzerinde difüzyonu
- ii. Reaksiyona giren maddelerin katalizör üzerine adsorpsiyonu

- iii. Katalizörün yüzeyinde, reaksiyona giren maddelerin etkileşimi
- iv. Reaksiyon ürünlerinin katalizör partikülünden desorpsiyonu
- v. Reaksiyon ürünlerinin çevreleyen ortama difüzyonu.

i. ve v. adımda gerçekleşen işlemler katalizör parçacığına, gözenegine ve gözeneklerinden fiziksel kütle aktarımı işlemi meydana gelmesinin yanı sıra ii., iii. ve iv. adımlarda kimyasal dönüşümü içeren kimyasal işlemler meydana gelmektedir (Le Page, 1987). Çizelge 2.1’de homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması verilmektedir (Cole-Hamilton ve Tooze, 2006; Hagen, 2015).

Çizelge 2.1. *Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırılması*

	Homojen	Heterojen
Katalizör Yapısı	Metal kompleks	Katı, metal, metal oksit
Verimlilik		
Aktif merkezler	Tüm atomlar	Yüzey atomları
Konsantrasyon	Düşük	Yüksek
Seçicilik	Yüksek	Daha yüksek
Reaksiyon koşulları	50-250 °C	250 °C’den yüksek genellikle
Uygulanabilirlik	Kısıtlı	Geniş
Aktivite kaybı	Ürünlerle tersinmez reaksiyon; zehirlenme	Metal kristallerin sinterlenmesi; zehirlenme
Katalizör özellikleri		
Değişiklik olasılıkları	Yüksek	Düşük
Termal kararlılık	Düşük (Genellikle 100 °C’den yüksek sıcaklıklarda bozunur.)	Yüksek
Katalizör ayırma	Bazen güç (kimyasal bozunma, distilasyon, ekstraksiyon)	Sabit yataklı: gerekli değil Süspansiyon: filtreleme
Katalizör geri dönüşümü	Çok zor olabilir	Kolay
Katalizör kaybının maliyeti	Yüksek	Düşük

İki katalizör grubu karşılaştırıldığında homojen katalizörlerin en büyük dezavantajı katalizörün geri kazanımının zorluğudur. Heterojen katalizörlerde geri kazanım daha kolaydır, örneğin sabit yataklı reaktörlerde gaz fazı reaksiyonlarında otomatik olarak elde edilir ya da filtrasyon ve santrifüj gibi yöntemlerle ayrılabilir. Heterojen katalizörler, homojen katalizörlerin aksine yüksek termal kararlılığa sahiptir ve yüksek sıcaklıklar gerektiren reaksiyonlarda kullanılabilirler. Yüzey atomları mevcuttur; diğer yandan homojen katalizörler bir dizi organik ligandla çevrili bir metal merkezden oluşan komplekslerdir. Ligandlarla çevrili olması metal kompleksine çözünürlük ve stabilite kazandırır. Homojen katalizörlerin seçiciliği ayarlanabilir bu yüzden istenen ürünün sentezini ayarlamak için kullanılabilir. Homojen ve heterojen katalizör grupların kendilerine özgü özellikleri vardır. Bu katalizörlerin birbirlerini tamamlamak için kullanılması gerekmektedir (Cole-Hamilton ve Tooze, 2006; Hagen, 2015).

2.1.3. Biyokatalizörler

Biyolojik kaynaklar ya da enzimler içeren doğal maddeler kimyasal reaksiyonları hızlandırmak için kullanılmaktadır. Bu doğal maddelere biyokatalizörler denilmektedir. Enzimler, süt proteinlerinin parçalanmasıyla fermentasyon ve peynirden alkollerin üretilmesini içeren yüzlerce reaksiyonun katalizinde çok önemli bir role sahiptir (Buddolla, 2019). Biyokatalizörlerin çok yüksek verim ve seçicilikleri vardır. Katalaz enzimi, H_2O_2 'i ayrıştırmada inorganik katalizörlere kıyasla 10^9 kat daha hızlıdır.

Biyokatalizörlerin saf halde elde edilmesi zordur ve yüksek maliyet gerektirir. Biyolojik olmayan maddelerin reaksiyonları için de hareketsizleştirilmiş yapıda zamanla daha fazla kullanılmaktadır (Hagen, 2015).

2.2. Katalizör Özellikleri ve Deaktivasyonu

Katalizörün seçimini etkileyen aktivite, seçicilik, kararlılık ve mekanik dayanımı gibi çeşitli parametreler vardır. Bunların yanı sıra katalizörün zehirlenme, kirlenme ve sinterleme bu özellikleri doğrudan etkilemektedir.

2.2.1. Katalizör özellikleri

Aktivite: Katalizör ortamında gerçekleşen reaksiyonların gerçekleşme hızının ölçüsüne aktive denilmektedir. Katalizörün aktivitesi kinetik ve pratik olarak iki gruba ayrılmaktadır. Kinetik aktivite için reaksiyon hızı, hız sabiti ve Arrhenius sabitine bağlıdır. Reaksiyon hızı ürünlerin ve reaktantların konsantrasyonları, sıcaklıkları, basınçları ve diğer parametrelere göre değişmektedir. Pratik aktivite katalizör kıyaslaması yapılacağı zaman kullanılmaktadır. Bu kıyaslama genellikle endüstriyel reaktörlerde yapılan besleme, deaktivasyon ve proses koşulları değiştikçe ölçülür (Richardson, 1989; Satterfield, 1996).

Seçicilik: Reaksiyonlar gerçekleşirken bu sırada istenmeyen reaksiyonlar da gerçekleşebilmektedir. Bu yüzden kullanılan katalizörün istenen ürünü yüksek verimle üretmesi, istenmeyen reaksiyonları ise engellemesi istenmektedir. Katalizör seçiciliği, istenen ürünün tüketilen reaktantına oranıdır. Seçicilik sıcaklık, basınç ve reaktant bileşimine göre değişmesinin yanı sıra katalizörün gözenek hacmi ve gözenek dağılımı da çok önemlidir (Ertl ve Knözinger, 1997; Satterfield, 1996).

Kararlılık: Katalizörün yüksek kararlılığa sahip olması kullanım ömrünün uzun olmasını sağlar ve katalizörlerin kullanım ömürleri ekonomik açıdan çok önemlidir. Kullanım ömrünü kimyasal, ısı ve mekanik kararlılığı belirler. Katalizörün kararlılığı ayrışma, koklaşma ve zehirlenme gibi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Endüstrilerde kullanılan hammaddeler genellikle safsızlıklar içerebilmektedir ve katalizörün kullanılmadan önce bu safsızlıkların giderilmesi gerekmektedir (Hagen, 2015; Le Page, 1987).

Mekanik dayanım: Katalizörün, katalizör yatağı içerisinde meydana gelebilecek hasarlara karşı gösterdiği dirençtir. Mekanik dayanım, aynı zamanda, ince taneler üreten ve bir katalitik yataktaki basınç düşüşünde bir artışa neden olabilen, sürtünme yoluyla tanelerin aşınmaya karşı direnci ile de gösterilir. Akışkan yataklara yönelik toz haline getirilmiş katalizörler durumunda, duvarlarda aşınmaya veya akışkanlar tarafından erozyona karşı bir direnç de gereklidir (Le Page, 1987).

Termal özellikler: Belirli katalizörler için termal iletkenlik ve özgül ısı dikkate alınmalıdır. Yüksek bir özgül ısı, bir katalitik kraking katalizörünün, kokun yanmasından yararlı bir şekilde tüketildiği endotermik kraking reaksiyonuna kadar büyük bir termal

yük taşımaya izin verir. Bunun aksine, katalitik susturuculardaki katalizörler, yanma gazları tarafından hızlı bir şekilde yüksek bir sıcaklığa taşındığında daha verimlidir (Le Page, 1987).

Yenilenebilirlik: Katalizörlerin aktiviteleri veya seçicilikleri yetersiz kaldığında bu katalitik özellikleri yenilemek için bazı işlemler uygulanır. Bunlar arasında en yaygın biriken karbonun yakılmasıdır (Le Page, 1987).

Maliyet: Kullanılacak katalizör seçilirken en önemli etkenlerden birisi de maliyetidir. En azından katalizör maliyeti, kullanılacağı işlemin ekonomisine çok ağır bir yük getirmemelidir (Le Page, 1987).

2.2.2. Katalizör deaktivasyonu

Katalizörün deaktive olması için birçok sebep vardır. Bu sebepler kimyasal ve fiziksel olabilirken geçici ya da kalıcı olarak katalizördeki aktif bölgenin kaybolmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 2.2. Katalizörün deaktive olma nedenleri ve sonuçları

	Neden	Sonuç
Mekanik	Partikül bozunması	Yatak kanallama, tıkanma
	Kirlilik	Yüzey kaybı
Termal	Bileşen buharlaşması	Bileşim kaybı
	Faz değişimi	Yüzey kaybı
	Bileşik oluşumu	Bileşim ve yüzey kaybı
	Sinterlenme	Yüzey kaybı
Kimyasal	Zehirlenme	Aktif bölge kaybı
	Koklaşma	Yüzey kaybı, tıkanma

Katalizörde deaktivasyon birçok şekilde geçekleşebilir:

- i. Kimyasal zehirlenme veya yüzeydeki belirli bir substratın reaksiyonu nedeniyle kimyasal zehirlenme, hidrojenasyon reaksiyonlarında Pt üzerindeki H_2S gibi,
- ii. Hidrokarbonun hidrojenden fakir bileşiklere, yani koka ayrışmasına bağlı kok birikiminin bir sonucu olarak koklaşma,
- iii. Besleme içindeki tozlu malzemeler nedeniyle katı birikiminin bir sonucu olarak kirlenme,
- iv. Termal etkiler nedeniyle katalitik materyalin sinterlenmesi ve kristalleşmesi veya ayrılması,

Katalizörün deaktive olma nedenleri ve bu nedenlerden dolayı oluşan sonuçlar Çizelge 2.2’de gösterilmiştir (Baerns, 2004).

Zehirlenme: Katalizör zehirlenmesi, katalizör yüzeyi ile güçlü adsorptif bağlar oluşturulması sebebiyle katalizörün aktivitesinin düşmesidir. Aktivitenin düşmesinin sebebi oluşan bağların aktif merkezlere tutunmasıdır ve zehirlenme kimyasal bir etkidir. Kimyasal tutunma zayıfsa, zehirlenme geri döndürülebilir (Hagen, 2015; Knözinger ve Kochloefl, 2003). Çizelge 2.3 zehirler içeren reaksiyon şemalarını göstermektedir (Richardson, 1989).

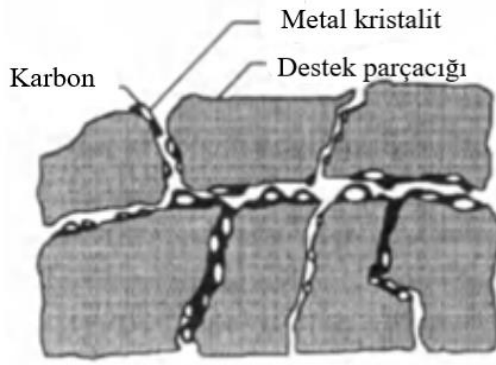
Çizelge 2.3. Katalizör zehirlenmesinin kökeni

Reaksiyon türleri	
$R \rightarrow P$ $X \rightarrow S-X$	(2.4)
$R \rightarrow P1$ $R \rightarrow P2 \rightarrow X \rightarrow S-X$	(2.5)
$R \rightarrow P1 \rightarrow P2 \rightarrow X \rightarrow S-X$	(2.6)

R-reaktif, P-Ürün, X-zehir, S-X- zehirlenen bölge

Zehirlenme türünün çoğu eşitlik 2.4'deki gibidir. Beslemede bulunan bileşikler ana reaksiyondan farklı bir mekanizma ile aktif bölgenin aktifliğini düşürür. Paralel reaksiyonlar, eşitlik 2.5 ve seri reaksiyonlar, eşitlik 2.6 türlerinde bu bölgeleri zehirleyen yan ürünler üretilir (Richardson, 1989).

Kirlenme, koklaşma ve kok oluşumu: Kirlenme, katalizörlerin yüzey alanlarının, gözeneklerinin ya da ikisinde de fiziksel olarak birikimiyle tıkanmalara sebep olması ve katalizör aktivitesini kaybetmesidir. Daha ileriki aşamalarda katalizör parçalanarak reaktörde tıkanmalara sebep olabilir. Örneğin, yüksek sıcaklıklarda (> 770 K) polimerler genellikle kok olarak adlandırılan siyah karbonlu malzemelere dönüşür. Karbon ve kok katalizörlerin gözeneklerinde birikebilir (Knözinger ve Kochloefl, 2003; Bartholomew ve Farrauto, 1997).



Şekil 2.2. Karbon birikimi nedeniyle desteklenen bir metal katalizörün kirlenme, kristalit kapsülleme ve gözenek tıkanmasının kavramsal modeli

Şekil 2.2'de karbon birikimi nedeni ile desteklenen bir metal katalizörün kirlenme, kristalit kapsülleme ve gözenek tıkanmasının kavramsal modeli gösterilmektedir. Karbon, katalizör yüzeyinde tek tabakalı olarak kimyasal ya da çok tabakalı olarak fiziksel adsorpsiyonla tutunabilir. Bu da tepkenlerin metal katalizör yüzeyine erişimini engelleyebilir. Metal parçasını tamamen kapsayabilir ve parçası deaktif edebilir (Bartholomew ve Farrauto, 1997).

Termal bozunma: Termal bozunma, katalizörün bileşimini etkileyebilir. Sinterlenme bir çeşit termal bozunmadır. Erime noktasının altındaki sıcaklıklarda küçük metal kristalitlerin topaklanması sinterlenmedir. Sıcaklığın artması sinterlenme oranını artırır (Knözinger ve Kochloefl, 2003).

Aktif bileşen uçuculuğu: Katalizör deaktivasyon nedenlerinden birisi de buharlaşma yoluyla metal kaybıdır. Uçucu bileşiklerin sınıfları ve örnekleri Çizelge 2.4'te listelenmiştir. Koşullara göre uçucu oksitlerin oluşumu değişmektedir. RuO₃, 25 °C'de oluşurken PtO₂ 500 °C'de oluşur. Beslemede eser miktarda klor varsa, uçucu klorürlere dönüştürüldükten sonra Cu, Ni, Fe ve soy metaller katalizörlerden uzaklaşabilir (Bartholomew ve Farrauto, 1997).

Çizelge 2.4. Katalitik reaksiyonlarda oluşan uçucu bileşiklerin türleri ve örnekleri

Gazlar	Bileşik türü	Bileşik örneği
NO, CO	Karboniller ve nitrosil karboniller	Ni(CO) ₄ , Fe(CO) ₅ (0–300 °C)
O ₂	Oksitler	RuO ₃ (25 °C), PbO (>850 °C), PtO ₂ (>700 °C)
H ₂ S	Sülfürler	MoS ₂ (>550 °C)
Halojenler	Halojenürler	PdBr ₂ , PtCl ₄ , PtF ₆ , CuCl ₂ , Cu ₂ Cl ₂

2.3. Katalizör Sentez Yöntemleri

2.3.1. Emdirme

Emdirme yöntemi gözenekli bir destek materyalin, katalitik element ve elementlerin tuzunu içeren öncü metal çözeltisi ile temasına ve katalitik maddenin destek üzerine emdirilmesine dayanmaktadır. Bu yöntemin amacı istenen konsantrasyonda hazırlanan öncü metal çözeltisiyle destek materyalinin gözeneklerine istenen miktarda metali yüklemektir. Destek materyale eklenen öncü çözelti miktarına göre ikiye ayrılmaktadır. Bunlar,

- Kuru emdirme
- Islak emdirme

Kuru emdirme yönteminde eklenen öncü çözelti miktarı emdirilecek olan destek materyalinin gözenek hacmine eşittir ve gözeneklerdeki kılcal kuvvet sayesinde çözeltinin dağılmasını sağlar. Islak emdirme yönteminde eklenen öncü çözelti miktarı emdirilen destek materyalin gözenek hacminden fazladır. Emdirme işlemi gerçekleştirildikten sonra çözelti uzaklaştırılıp elde edilen madde kurutulur. Destek materyalin yüksek yüzey alanına sahip olması istenir ve bu bir metal oksit, kristal veya

amorf yapı olabilir. Kullanılan çözelti sulu ya da organik olabilir. Yüklenmek istenen aktif faz arttırılmak isteniyorsa, ara ürün kurutma veya kalsinasyon işleminden sonra emdirme işleminin tekrarlanması gerekmektedir. Bu yöntemde filtreleme ve yıkama adımı gerekmediğinden daha az ekipmana ihtiyaç duyulur (Knözinger ve Kochloefl, 2003; Regalbuto, 2007; Wilson ve F. Lee, 2014).

2.3.2. Çöktürme ve birlikte çöktürme

Desteksiz katalizör sentezinde ya da katalizör desteklerinin sentezinde kullanılan en yaygın yöntemdir. Çöktürme yöntemi çökeltiye göre süper doyma elde edildikten sonra homojen çözeltiden öncül maddenin çöktürülmesidir. Birlikte çöktürme işleminde iki veya daha fazla metal katyonunun çöktürülmesidir. Metal tuzları olarak sülfatlar, klorürler ve nitratlar kullanılırken bazı durumlarda asetatlar veya oksalatlar da kullanılabilir (Ertl ve Knözinger, 1997; Knözinger ve Kochloefl, 2003).

Çöktürme işlemi metal tuzu çözeltisine çökeltici madde eklenerek gerçekleştirilir ve bu sırada pH sürekli değişmektedir. İki veya daha fazla farklı metalin çökmesini engellemek için ters şekilde çöktürme işlemi gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Ters çöktürme işlemi çökeltici maddeye metal tuzu çözeltisinin eklenmesidir. Çöktürme işleminden sonra, çöken katıdaki istenmeyen ve çözünür iyonları uzaklaştırmak için yıkanır, kurutulur ve son olarak kalsinasyon işlemine tabi tutulur (Bartholomew ve Farrauto, 1997; Ertl ve Knözinger, 1997).

Elde edilen çökeltinin özelliklerini etkileyen birçok parametre mevcuttur. Bu parametreler pH, çökeltinin kalma süresi, sıcaklık, başlangıç çözeltilerinin konsantrasyonu, hammadde saflığı ve anyon seçimi olarak sıralanabilir.

2.3.3. İyon değişim

Bir iyonun, desteğin yüzeyindeki başka bir iyon ile yer değiştirmesiyle elde edilen katalizör sentez yöntemidir. İyon değişimi elektrostatik etkileşim sonucunda gerçekleşir. İlave edilecek iyon içeren çözelti içerisine destek maddesi daldırılır ve çözeltideki iyon kademeli olarak desteğin gözeneklerine nüfuz eder. Katı ile çözelti arasındaki dağılım dengesi kurulana kadar çözeltideki iyon destek üzerine ve destekteki iyon da çözeltiye geçmeye devam eder. Elde edilen katı yıkanır ve süzülür (Ertl ve Knözinger, 1997).

2.3.4. Sol-jel

Sol-jel yöntemi, bir sol ve ardından da bir jel oluşmasına dayanmaktadır. İnorganik tuzun veya bir metal alkoksidin hidrolizi ve kısmi yoğunlaştırılmasıyla bir sol elde edilir. Sol, bir sıvı içindeki nm ile μm parçacık boyut aralığında katı partiküllerin koloidal bir süspansiyonudur ve jel ise solun pıhtılaşmış formudur. Jel oluşumu sıcaklık ve iyon şiddeti gibi etkenlere bağlı olarak değişmektedir. Sol-jel yöntemi ile amorf yığın katalizörler ya da destekler hazırlanmaktadır. Yüksek verim, düşük çalışma sıcaklığı ve düşük maliyet bu yöntemin en önemli avantajlarından (Knözinger ve Kochloefl, 2003; Baerns, 2004; Esposito, 2019).

Sol-jel yöntemi dört adımdan oluşmaktadır.

- i. Hidrojel oluşumu,
- ii. Jelin yaşlanması,
- iii. Çözücünün uzaklaştırılması için jelin kurutulması (buharlaştırma veya süper kritik kurutma),
- iv. Toz, monolit, ince film ve membran gibi farklı ürün formları elde etmek için ısıtma işlemi uygulanması.

Her adımda seçilecek parametre elde edilecek ürünü etkilemektedir. Örneğin, süper kritik kurutma yöntemi ile çözücünün uzaklaştırılmasıyla geniş yüzey alanına ve mezo gözenek dağılımına sahip aerogeller elde edilebilmektedir. Jeller kurutulma yöntemlerine göre de farklı adlandırılmaktadır. Süper kritik ya da buharlaştırma işlemi ile kurutulan jellere aerogel ya da kserojel, liyofilizasyon işlemi ile kurutulan jeller ise kriyojel olarak adlandırılmaktadır (Regalbuto, 2007). Sol-jel yöntemi genel olarak zeolitlerin hidrotermal sentezi ve silika gibi taşıyıcıların üretimi için kullanılmaktadır. Sol-jel yöntemi ile elde edilen katalizörler hidrojenasyon, oksidasyon, redoks, hidrokraking, alkilasyon ve epoksidasyon gibi birçok reaksiyon için kullanılabilir (Hagen, 2015).

2.4. Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri

Katalizörün fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek için karakterize edilmesi gerekmektedir. Kristalit boyutu ve boyut dağılımı, kristalit morfolojisi, gözeneklilik (mikro, mezo ve makro) ve yüzey alanı, manyetik özellikleri, mekanik mukavemet ve

aşınma direnci gibi özellikleri belirlenmelidir. Katalizörün özelliklerinin belirlenmesi için birçok önemli sebep vardır. Örneğin; katalizör yapısı ve işlevini ilişkilendirmek, deaktivasyon sebeplerini belirlemek ve böylece bu tür deaktivasyonları en aza indirmek, aktivasyon ve reaksiyon aşamaları sırasında katalizörün fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri izlemek, katalizör sentezinde kalite kontrolü sağlamaktır. Spektroskopi, mikroskopi, kırınım, adsorpsiyon ve desorpsiyon veya indirgeme ve oksidasyona dayalı olan bu yöntemler katalizörün özelliklerini araştırmak için çok önemlidir (Bartholomew ve Farrauto, 1997; Niemantsverdriet, 2007; Chorkendorff ve Niemantsverdriet, 2013).

2.4.1. X-ışını floresans spektroskopisi (XRF)

XRF spektroskopisi, atomların iç seviyelerinden elektronları uyarmak için gelen X-ışını radyasyonu kullanılarak katı veya homojen sıvı fazdaki maddenin temel bileşimi hakkındaki kalitatif ve kantitatif analizini sağlayan bir yöntemdir. Bir foton kaynağı ile ışınlандığında ya da yüksek enerjili parçacıklara maruz bırakıldığında X-ışını floresansı gözlemlenir ve bu spektrum analizi yapılan maddede bulunan atomlara özgü dalga boyları ve yoğunluklara sahip radyasyonlardan oluşur. X-ışını floresansını gözlemlemek için birçok uyarma modu mevcuttur. Bunlar, fotonlar veya hızlı elektronlar, protonlar ve radyasyondur. X-ışını emisyonu ile oluşan spektrum kullanılan uyarma moduna göre değişmemektedir. Temel olarak, bir uyarma radyasyonu kaynağı, uyarılan radyasyonu tanımlamak için radyasyon dedektörü ve spektral çıktının göstergesinden oluşur. Her elementin X-ışını o elemente özgü olduğu için maddede bulunan elementlerin varlığı ve konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılır (Bartholomew ve Farrauto, 1997; Rouessac ve Rouessac, 2007).

2.4.2. X-ışınları difraktometresi (XRD)

X-ışınları kırınımı, 1912 yılında bilim insanı Laue tarafından keşfedilmiştir. X-ışınları 0,1-100 Å aralığında dalga boylarına sahiptir. Yığın fazları tanımlamak, parçacık boyutlarını tahmin etmek ve yığın dönüşümlerinin kinetiğini izlemek için kullanılmaktadır. Kırınım çalışmaları sayesinde kristal maddelerin atom düzenleri, bağlanma açıları ve aralığı hakkında pek çok bilgi edinilmiştir. Metallerin, polimerlerin

ve diğerk katı malzemelerin katı fiziksel özellikleri hakkında da bilgi edinilmesini sağlamaktadır. XRD, saf kristal tozlarda ya da kristal toz karışımlarında bulunan moleküllerin kalitatif ve kantitatif tanımlanmasını sağlayabilir (Robinson, Frame, ve Frame II, 2005; Thomas ve Thomas, 2015; Skoog, Holler, ve Crouch, 2018).

2.4.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) prensibi, yüksek vakum altında üretilen odaklanmış bir elektron ışını ile bir numune yüzeyinin taranmasına dayanır. Numunenin morfolojisini incelemek için numunenin yüzey görüntüleri fotoğraflanır. SEM görüntüleri, yüksek çözünürlük (10 nm'ye kadar) ve geniş alan derinliği ile karakterize edilir. Elektronlar numuneye çarptığında, sinyalin bir varyasyonu, yüzeyin bir görüntüsünü ve enerji dağılımlı X-ışınları (EDX) ile birlikte elementel bileşimini de belirler.

SEM analizi, numunenin yüzey pürüzlülüğünü tahmin etme, korozyon çukurlarını (boyutları ve şekilleri) karakterize etme, korozyonu bulma ve korozyon ürünlerinin (oksitler gibi) morfolojisini belirleme dahil olmak üzere, aşınmış bir yüzeyin farklı morfolojik yönlerinin nicel bir analizini gerçekleştirmeyi mümkün kılar. Yüzey dokusundaki göreceli yükseklikler hakkında bazı bilgiler tek SEM görüntülerinden elde edilebilir, ancak bazı izlenimler de yanıltıcı olabilir. Görüntü sinyalinin genliği ve frekansı büyötmeye göre değişebilir ve bazı yüzey özelliklerinin görüntülenmesi için önemlidir.

Analiz için numune, SEM incelemesinden önce bir cihaz yardımı ile altınla kaplanır. Sputter kaplama, yüksek SEM gerilimi altında numunelere koruyucu bir tabaka sağlayarak iyi sonuçlar elde etmektir. Cihaz bilgisayar tarafından kontrol edilir ve taranan görüntüler cihaza bağlı bir bilgisayar tarafından izlenir. Numune bir değişim çubuğuna vidalanır ve elektron kolonu daha sonra bir vakum oluşturularak SEM cihazına bağlanır. Saplama elektron kolonunun içindeki numune tutucuya yerleştirildikten sonra numune pozisyonunun düz olması ve elektron kolonunun kapalı olması gerekir. Görüntüler, daha fazla analiz için kontrolör yardımıyla çalışma mesafesine ve gerekli büyötmeye ayarlandıktan sonra yakalanır.

2.4.4. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz yöntemi kontrollü bir atmosferde numunenin kütlesindeki değişimin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilmesidir. Genel olarak numune sıcaklığı doğrusal bir şekilde arttırılır ve numune kütlesi sürekli kaydedilir, analiz sonunda sıcaklığa karşı bir kütle grafiği elde edilir. Elde edilen bu grafik termal eğri ya da termogram olarak adlandırılır.

Sıcaklık değişimi sonucunda numunenin kütlesindeki değişim numune özelliklerinin belirlenmesi açısından önemlidir.

- i. Numunenin kütle kaybı veya artışı olduğu sıcaklık belirlenir. Kayıp, numunenin ayrıştığını veya buharlaştığını gösterirken kütle artışı atmosferdeki bir bileşenin numune tarafından adsorplandığını veya atmosferle kimyasal reaksiyonunu gösterebilir.
- ii. Numunenin kütle değişimi olmadığı sıcaklıklar belirlenir. Numunenin kararsız olduğu ve ayrışmaya veya kimyasal değişime maruz kaldığı sıcaklıklar polimerlerin, alaşımların ve yapı malzemeleri gibi malzemelerin kullanılamayacağı sıcaklığın yanı sıra hangi sıcaklıklarda güvenle kullanılabileceğini belirlemek için önemlidir.

Numune parçacık boyutu, çıkan gazlar ve termal iletkenlik gibi birçok faktör elde edilecek verilerin doğruluğunu etkileyebilir (Robinson, Frame, ve Frame II, 2005; Ahuja ve Jespersen, 2005; Skoog, Holler, ve Crouch, 2018).

2.4.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), katı, sıvı ve gazın kızılötesi absorpsiyon, emisyon ve foto iletkenlik spektrumunu elde etmek için kullanılan bir tekniktir (Sindhu, Binod, ve Pandey, 2015). Bir numunede bulunan farklı fonksiyonel grupların oluşumunu tanımak için kullanılır. Absorpsiyon bantlarının karakteristik modelindeki değişiklikler, malzeme bileşimindeki bir değişikliği açıkça gösterir. FT-IR, bilinmeyen malzemeleri tanımlamada ve karakterize etmekte, bir malzemedeki kirleticileri tespit etmede, katkı maddelerini tespit etmede, bozunma ve oksidasyonu belirlemede faydalıdır (Shukla ve Iravani, 2019).

FT-IR, orta IR bölgesi dalga boyu için genellikle 5000 ile 400 cm^{-1} arasında ve IR için yakın bölge dalga boyu için 10000 ile 4000 cm^{-1} arasında olmak üzere geniş bir aralıkta yüksek spektral çözünürlüklü verileri toplamak için kullanılabilir. Tipik bir FT-IR için çözünürlük 4 cm^{-1} 'dir. Numuneye monokromatik bir ışık demeti veriri ve ne kadarının absorbe edildiğini ölçer. Karşılık gelen test parametrelerinin tekrar edilmesi, her farklı dalga boyu için ölçüm sayısını kontrol edebilir. FT-IR'da birçok frekansın ışığı aynı anda ölçülebilir ve bu işlem birçok kez tekrarlanabilir. Bu, FT-IR'a avantaj sağlar, belirli bir tarama süresi için daha yüksek bir sinyal-gürültü oranı ile sonuçlanır (Thomas ve Maria, 2017).

FT-IR spektrometresi bir kaynak, numune hücresi, detektör, amplifikatör, A/D dönüştürücü ve bir bilgisayar içerir. Kaynaklardan gelen radyasyon, interferometreden geçtikten sonra dedektöre ulaşır. Sinyal, A/D dönüştürücü ve yükseltici tarafından yükseltilir ve dijital bir sinyale dönüştürülür, ardından sinyal dönüşümünün gerçekleştirildiği bilgisayara aktarılır (Shukla ve Iravani, 2019).

2.4.6. Brunauer, Emmett ve Teller yüzey alanı ölçümü (BET)

Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi, malzemelerin yüzey alanlarının ölçümü için çok önemli bir analiz tekniğidir. BET teorisinin amacı katı bir yüzey üzerine gaz moleküllerinin fiziksel adsorpsiyonudur. Adsorpsiyon, atomların ya da gaz moleküllerinin bir yüzey üzerine tutunmasıdır. Yüzey alanı (m^2/g) iç yani açık gözeneklerin yanı sıra dışındaki alanları da içerir (Nasrollahzadeh vd., 2019).

Spesifik yüzey alanını ölçmek için adsorbat olarak malzeme yüzeyleri ile kimyasal olarak reaksiyona girmeyen gazlar kullanır. Genel olarak, 77 K'de azot adsorpsiyon izoterm ölçümleri temelinde 0,05 ile 0,3 arasındaki bağıl basınç aralığındaki veriler spesifik yüzey alanını hesaplamak için yaygın olarak kullanılır (Jaroniec, Kruk ve Sayari, 2017).

Aşağıdaki eşitlik 2.7'de gösterildiği gibi BET denklemi, çeşitli fizikokimyasal alanlarda tek tabaka ve spesifik alan değerlerini belirlemek için en yaygın kullanılan yöntemdir.

$$\frac{X}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m \cdot \alpha_{BET}} + \frac{x \cdot (\alpha_{BET} - 1)}{V_m \cdot \alpha_{BET}} \quad (2.7)$$

Burada V : adsorbe edilen moleküllerin hacimi, V_m : tek tabakalı hacimi, α_{BET} : BET sabiti ve x : bağıl basınçtır (P/P_0). BET sabiti olan α_{BET} , sonraki i . katman adsorpsiyon hacimlerinin belirlenmesi için seri yaklaşımının cebirsel yeniden düzenlenmesinden kaynaklanır.

Spesifik yüzey alanı (S_a) daha sonra türetilebilir.

$$S_a = \frac{V_m \cdot N_a \cdot a_m}{v_m \cdot m_s} \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.8’de N_a : Avogadro sayısı ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), a_m : adsorbe edilmiş bir molekülün etkin kesit alanı, v_m : adsorbe edilmiş bir molekülün molar hacimi (standart koşulda 1 mol gaz tarafından kullanılan 22,4 mL hacim) ve m_s : substrat/adsorbanın kütlesidir (Naderi, 2015).

3. HİDROJEN

Hidrojen elementinin genel olarak tarihsel gelişimine bakıldığında keşfedilmesi 16. yüzyıla dayansa da element olarak adlandırılması 18. yüzyılda gerçekleştirilmiştir. 1500’lü yıllarda Paracelsus tarafından çeşitli metallerin sülfürik asit içerisinde çözünmesiyle bir gaz açığa çıktığı gözlemlenmiştir fakat bu açığa çıkan gazın yanıcı gaz olarak adlandırılması 17. yüzyılda Turquet de Mayerne tarafından seyreltilmiş sülfürik asit içerisinde demirin çözdürülmesiyle gerçekleştirilmiştir.

Hidrojenin bir element olarak tanımlanması İngiliz bilim insanı Henry Cavendish tarafından gerçekleştirilmiştir. Çinko ve hidroklorik asit arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu hidrojen gazı elde edildikten sonra açığa çıkan bu gaz, ayrı bir element olarak tanımlanmıştır. Ayrıca hidrojen gazının yanmasıyla açığa çıkan su ile suyun da hidrojen ve oksijenden oluştuğunu keşfetmesine yol açmıştır. 1788 yılında Fransız bilim insanı Antoine Lavoisier, Cavendish’in yapmış olduğu keşiflerden yola çıkarak Yunancada “su yapan” anlamına gelen hidrojen olarak adlandırmıştır. 1800 yılında İngiliz bilim insanları William Nicholson ve Sir Anthony Carlisle tarafından suya elektrik akımı uygulanarak hidrojen ve oksijen gazları üretildiği keşfedilmiştir ve böylece elektroliz yöntemi geliştirilmiştir.

Su ve elektrik akımı üretmek için elektroliz yönteminin tersi olan hidrojen ve oksijen gazlarını birleştiren yakıt hücresi prensibi, İsviçreli bilim insanı Christian Friedrich Schoenbein tarafından keşfedilmiştir fakat “gaz pili” yaparak yakıt hücrelerinin temeli İngiliz bilim insanı Sir William Grove tarafından atılmıştır. Hidrojenin sıvılaştırılması 1898 yılında James Dewar tarafından gerçekleştirilmiştir (Zohuri, 2019; Boudellal, 2018).

Hidrojen doğada moleküler formda kolayca bulunmaz bu yüzden bir enerji kaynağı değildir. Birincil enerji kaynaklarının dönüştürülmesiyle elde edilen bir enerji taşıyıcısıdır. Elektriğe benzer şekilde, hidrojen, kullanım noktasında sıfır veya sıfıra yakın emisyonlara yol açabilen, yüksek verimlidir.

Hidrojen geleneksel yakıtlar ile karşılaştırıldığında daha verimli ve daha temiz bir yakıttır. Birim kütlesi başına en yüksek enerji içeriğine sahiptir. Örneğin, benzin ve hidrojeni kıyaslamak gerekirse hidrojenin enerji içeriği benzinin yaklaşık olarak üç katıdır. Yüksek difüzivite, düşük viskozite ve benzersiz kimyasal yapısı nedeniyle

hidrojenin tutuşabilirliği diğer yakıtlardan biraz farklıdır. Hidrojenin enerji özellikleri ile diğer yakıtların enerji özellikleri Çizelge 3.1’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.1. Hidrojenin diğer yakıtlarla karşılaştırılması

Yakıt	Üst ısı değeri (MJ/kg)	Tutuşma aralığı (%)	Alev sıcaklığı (°C)	Min. tutuşma enerjisi (MJ)	Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı (°C)
Metan	55,5	5–15	1914	0,30	540–630
Metanol	22,7	6,7–36,0	1870	0,14	460
Propan	50,3	2,1–9,5	1925	0,30	450
Hidrojen	141,6	4,0–75,0	2207	0,017	585
Benzin	47,3	1,3–7,1	2307	0,29	260–460
Dizel	44,8	0,6–5,5	2327	-	180–320

Hidrojen enerjisinin en önemli özelliklerinden birisi de yakıt hücrelerinde kullanılabilen elektrokimyasal özelliğe sahip olmasıdır. Bir yakıt hücresi yakıtı yakmaz ve kirlilik olmadan çalışmasını sağlar. Bu aynı zamanda bir yakıt hücresini sessiz, güvenilir ve yakıt açısından çok verimli hale getirir.

Hidrojen, benzinli motora benzer şekilde doğrudan içten yanmalı bir motorlarda da yakıt olarak kullanılabilir. Hidrojenin kendiliğinden tutuşma sıcaklığı çok yüksek olduğu için doğrudan dizel ya da sıkıştırılmalı ateşlemeli motorlarda kullanılamaz. Bunların yanı sıra çeşitli sentetik yakıtların üretiminde, gübre, metalürji, petrokimya ve diğer endüstrilerde kimyasal hammadde olarak kullanılmaktadır.

3.1. Hidrojenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

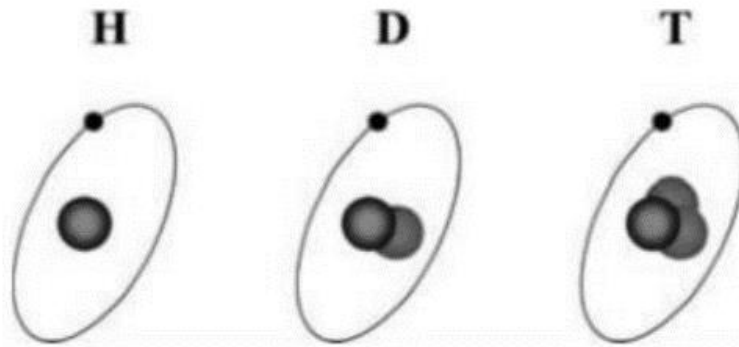
Periyodik tablonun ilk elementi olan hidrojenin atom numarası 1’dir ve H sembolü ile gösterilir. 1A grubunun tek ametal elementidir. Bilinen en basit ve evrende en çok bulunan elementtir. Standart koşullarda moleküler (H_2) halde bulunan, renksiz, kokusuz, tatsız, toksik olmayan yanıcı bir diatomik gazdır. Hidrojenin yoğunluğu havadan yaklaşık 14 kat daha azdır. Bazı özellikleri Çizelge 3.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.2. *Hidrojenin özellikleri*

Özellik	Değer
Atom Numarası	1
Atom Ağırlığı	1,008 kg/mol
Yoğunluk	0,08988 g/L (0 °C, 1 atm)
Erime Noktası	14,01 K
Kaynama noktası	20,28 K
Kritik noktası	32,97 K-1,293 MPa
Özgül ısı	14,304 J/gK
Isıl iletkenlik	0,1805 W/mK

Dünya üzerinde hidrojen, su veya organik bileşikler halinde bulunmaktadır bunun sebebi ametal elementlerle kolayca kovalent bağ yapmasıdır. Su, yeryüzündeki en çok bulunan hidrojen kaynağıdır.

Hidrojen elementinin doğal olarak oluşmuş ^1H , ^2H ve ^3H olarak üç izotopu vardır. Sırasıyla isimleri protium (H), döteryum (D) ve trityum (T) olarak adlandırılmaktadır. Protium ve döteryum stabildir. Şekil 3.1’de hidrojenin izotopları gösterilmektedir.



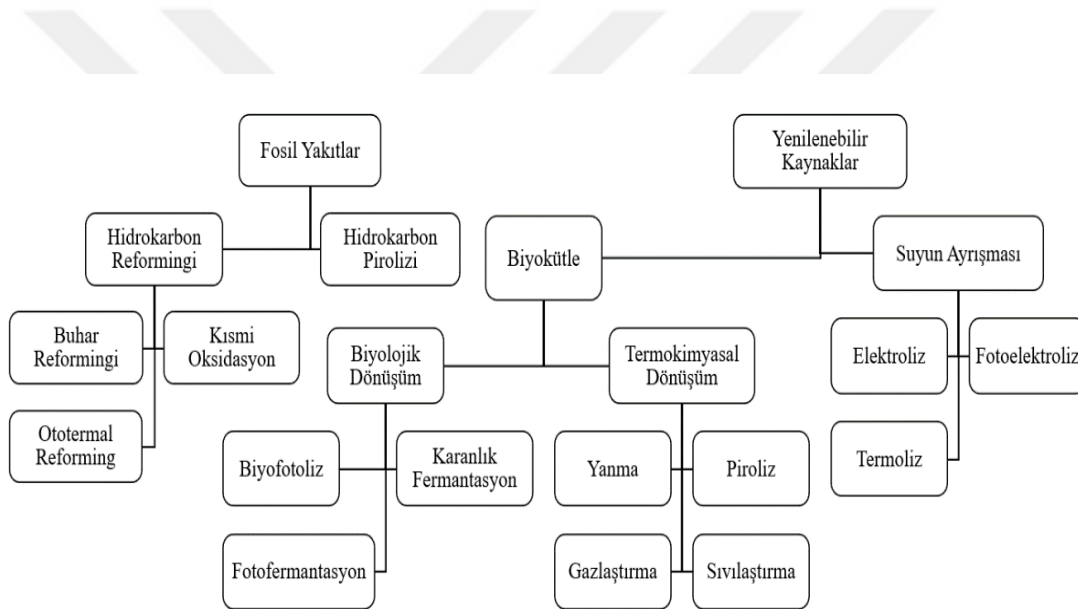
Şekil 3.1. *Hidrojenin izotopları*

En çok bulunan izotopu olan protium bir protonu ve bir elektronu varken nötronu yoktur. Döteryum bir proton ve bir nötron içermektedir. Molekül bakımından

zenginleştirilmiş su döteryum içermektedir ve ağır su olarak adlandırılmaktadır. Ağır su, nükleer reaktörler için soğutucu olarak kullanılmaktadır. Trityum bir proton ve iki nötron içermektedir. Trityum radyoaktiftir.

3.2. Hidrojen Üretim Yöntemleri

Hidrojen üretim yöntemleri temel olarak fosil yakıtlardan ve yenilenebilir enerji kaynaklarından olmak üzere iki temel gruba ayrılabilir. Fosil yakıtlardan ve yenilenebilir enerji kaynaklarının üretim yöntemleri Şekil 3.2’de detaylıca gösterilmektedir (Nikolaidis ve Poullikkas, 2017).



Şekil 3.2. Hidrojen üretim yöntemlerinin sınıflandırılması

3.2.1. Biyolojik dönüşüm yöntemleri

Temel olarak biyolojik dönüşüm yöntemleri ile hidrojen üretimi, hidrojen üreten enzim varlığında gerçekleşmektedir. Bu dönüşüm yöntemleri biyofotoliz, karanlık ve fotofermantasyon olarak üç gruba ayrılmaktadır.

3.2.1.1. Biyofotoliz

Biyofotoliz, uygun koşullar altında güneş ışığı yardımıyla suyun hidrojen ve oksijene ayrışmasıdır. Doğrudan biyofotoliz ve dolaylı biyofotoliz olarak ikiye ayrılmaktadır.

Doğrudan biyofotoliz, yosun ve siyanobakteriler gibi organizmaların ve enerji kaynağı olarak güneş ışığının kullanılarak suyun H_2 ve O_2 'ye ayrıştırıldığı bir yöntemdir. En önemli avantajlarından birisi doğrudan güneş ışığı ve su ile hidrojen üretimidir.

Dolaylı biyofotoliz, iki aşamada gerçekleşmektedir. Biyokütlenin, fotosentez ve karbonhidrat depolanması ve bu depolanan karbonhidratların fermantasyonu ile hidrojen üretimidir. Alglerdeki nişasta ve siyanobakterilerdeki glikojen gibi depolanmış organik bileşikler kullanılmaktadır.

3.2.1.2. Karanlık fermantasyon

Anaerobik bakteriler ve bazı mikroalglerin, karbonhidratça zengin olan substratları tüketerek ışık olmadan anaerobik ortamlarda hidrojen üretmesidir. Substratlar, organik kirleticiler ve enerji taşıyıcıları olan hidrojen gazına ve uçucu yağ asitlerine ve alkollere dönüştürülür.

3.2.1.3. Fotofermantasyon

Organik atıkların güneş ışınları altında fotosentetik mikroorganizmalar tarafından H_2 ve CO_2 olarak ayrıştırılmasıdır. Bu dönüşüm yönteminde nitrojenaz en önemli enzimdir. Fotofermantasyon ile, karanlık fermantasyona göre daha yüksek hidrojen verimi elde edilmesinin yanı sıra aynı hidrojen üretim hızı için daha büyük reaktör gerekmektedir (Dincer ve Acar, 2011).

3.2.2. Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi

Fosil yakıtlardan hidrojen üretimi yöntemlerini hidrokarbon reformingi ve pirolizi olarak ikiye ayırmak mümkündür.

3.2.2.1. Hidrokarbon reformingi

Hidrokarbon reformingi, hidrokarbonlu yakıtlardan çeşitli reforming yöntemleri ile hidrojen üretimidir. Bunlar, buhar reformingi, kısmi oksidasyon ve ototermal reformingdir.

Buhar reformingi, hidrokarbon ve buharın, yüksek sıcaklıklarda (700-900 °C) ve basınçta (3-25 bar) uygun bir katalizör ortamında hidrojen ve karbonoksit dönüştürülerek sentez gazı ya da hidrojen zengin gaz elde edildiği bir yöntemdir. Yakıt olarak doğal gaz, nafta, metan ya da metan içeren gazlar ve jet yakıtı gibi hammaddeler kullanılır.

Kısmi oksidasyona, temel olarak metan ya da diğer hidrokarbonların kısmi oksijen ile yanması sonucunda hidrojen ve karbon oksitlerin elde edilmesidir. Yüksek sıcaklıklarda katalizör kullanımına gerek olmamasının yanında katalizör kullanımı hidrojen verimini arttırabilir.

Ototermal reformingi, oksijen ve buhar ortamında (karbondioksit) hidrokarbonlardan sentez gazı elde edilmesidir. Buhar reformingi ile kısmi oksidasyonun birleştirilmiş halidir.

3.2.2.2. Hidrokarbon pirolizi

Hidrojen kaynağı olan hidrokarbonların oksijensiz ortamda termal olarak ayrışmasıdır. Hafif moleküllü sıvı karbonların termal ayrışması tek adımda karbona ve hidrojene dönüşmesiyle gerçekleşirken ağır hidrokarbonların termal ayrışması iki adımda gerçekleşir. İlk adımda metana dönüşürken ve ikinci adımda karbon ve hidrojene dönüşerek hidrojen üretimi sağlanır.

3.2.3. Termokimyasal dönüşüm yöntemleri

Termokimyasal dönüşüm yöntemleri, yanma, gazlaştırma, piroliz ve sıvılaştırma olarak dört gruba ayrılmaktadır. Bu dönüşümlerin sonunda elde edilen son ürünler elektrik gücü, ısı, yakıtlar ve kimyasallardır.

3.2.3.1. Doğrudan yakma

Yakıtın ve oksijenin yüksek sıcaklıktaki hızlı kimyasal reaksiyonu ile karbondioksit ve sudan oluşan termal enerji ve baca gazı elde edilmektedir. Uygun sıcaklıkta elde edilen bu termal enerji ısı ve güç uygulamaları için kullanılır. Yanma sırasında açığa çıkan ısı miktarı, yakıtın enerji içeriğine ve reaksiyonun dönüşüm verimliliğine bağlıdır. Dünyadaki elektrik enerjisi üretimi için çoğunun temeli olan doğrudan yanma yöntemi birçok dezavantajı vardır. Bunlar kül kirlenmesi, cüruf oluşumu, yüksek nemli yakıtların yakılması ve yatak ortamının aglomerasyonu gibi dezavantajları mevcuttur.

3.2.3.2. Piroliz

Piroliz, oksijensiz ortamda büyük kompleks hidrokarbon moleküllerinin daha küçük hidrokarbon moleküllerine ayrışmadır. Sonunda gaz, sıvı (%20'ye kadar su içeren siyah katran) ve katı (çar ya da karbon) olarak dönüştürülmektedir. Hafif piroliz, yavaş piroliz ve hızlı piroliz olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Piroliz, atık biyokütlenin yararlı sıvı yakıtlara dönüştürülmesinde önemli bir yöntemdir.

3.2.3.3. Gazlaştırma

Yüksek sıcaklık ve basıçta karbonlu yakıtların sınırlandırılmış gazlaştırma gazı ile sentez gazına dönüştürülmesidir. Yakıt olarak kullanılacak maddelerin nem içeriği düşük olması gerekmektedir.

3.2.3.4. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, düşük sıcaklıkta (250-400 °C), yüksek basınçta (2–20 MPa), sıvı bir çözücü varlığında ve katalizör ortamında büyük moleküllerin daha küçük moleküllü sıvı yakıt ürüne dönüştürülmesidir. Azot gibi inert gazlar, çoğunlukla oksijen sistemini temizlemek ve reaksiyon basıncını elde etmek için kullanılmaktadır. Kurutma işlemine tabi tutulmasına gerek olmamasından enerji tasarrufu sağlamaktadır dolayısıyla doğrudan yanma işlemine göre avantajlıdır fakat reaktör sistemi daha pahalıdır.

3.2.4. Suyun ayrıştırılması ile hidrojen üretimi

Yeryüzünde en çok bulunan ve tükenmeyen hammaddelerden birisi olan su ile fotoelektroliz, elektroliz ve termoliz gibi dönüşüm yöntemleri ile hidrojen üretiminde kullanılmaktadır.

3.2.4.1. Fotoelektroliz

Yarı iletken malzemeler tarafından güneş ışığının emilip gerekli enerjiyi sağlaması ile suyun direkt H_2 ve O_2 olarak ayrıştırılan bir yöntemdir.

3.2.4.2. Elektroliz

İki elektrottan geçen bir elektrik akımı ile suyun H_2 ve O_2 olarak ayrılmasıdır. En yaygın elektroliz teknolojisi alkalın bazlı elektroliz hücreleri olmasının yanı sıra daha çok proton değişim membranı, elektroliz ve katı oksit elektroliz hücreleri birimleri geliştirilmektedir.

3.2.4.3. Termoliz

Termokimyasal su ayırma yöntemi olarak da bilinen termoliz yöntemi suyun çok yüksek sıcaklıklara genellikle yaklaşık olarak $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtılarak H_2 ve O_2 olarak ayrıştırılmasıdır. Çok yüksek sıcaklıklara çıkılmasından dolayı bu sıcaklıkta kararlı malzeme eldesi ve sürdürülebilir ısı kaynağı ulaşılabilirlik açısından dezavantajdır (Nikolaidis ve Poulikkas, 2017).

4. BİYOKÜTLENİN GAZLAŞTIRILMASI

Gazlaştırma işlemi, sınırlandırılmış bir gazlaştırıcı gaz varlığında yüksek sıcaklıkta karbon içerikli maddelerin kısmi oksidasyonu sonucu yanıcı gaz ürünlere dönüştürülmesidir. Bu işlem sonucunda yanıcı gaz elde edilmesinin yanı sıra az miktarda çarr, kül, katran ve uçucu bileşenler de elde edilmektedir (Zhou vd., 2018).

Gazlaştırma sonucu elde edilen yanıcı gaza sentez gazı denilmektedir ve temel olarak hidrojen (H_2), metan (CH_4), karbon monoksit (CO), karbondioksit (CO_2) ve alkali gazlar içermektedir. Gazlaştırıcı gazı olarak oksijen, hava, su buharı, CO_2 ya da bunların karışımı kullanılmaktadır. Gazlaştırıcı gaz olarak hava kullanıldığında elde edilen sentez gazında azot da bulunmaktadır.

Biyokütle gazlaştırması fiziksel değişiklikler ve çeşitli kimyasal reaksiyonlar içeren oldukça karmaşık bir süreçtir (Gautam, Adhikari, ve Bhavnani, 2010; Shahbaz vd., 2017). Gazlaştırma işlemi genel olarak dört basamaktan oluşmaktadır. Bunlar;

- i. Kurutma
- ii. Piroliz
- iii. İndirgenme
- iv. Yükseltgenme

Kurutma, biyokütlenin sahip olduğu nem yaklaşık olarak 100-250 °C'de su buharı haline gelmektedir. Biyokütle yüzeyindeki buharlaşan nem su-gaz reaksiyonu dahil, indirgeme bölgesindeki indirgeme reaksiyonları için kullanılır.

Piroliz, biyokütlenin oksijensiz ortamda 125-500 °C sıcaklıklar arasında termal olarak çar, katran ve gaz olarak ayrıştığı adımdır. Düşük sıcaklıklarda gerçekleşen piroliz adımı için reaksiyonların sağladığı ısı yeterli olsa da daha yüksek sıcaklıklar için ısı kaynağı gerekebilir.

Oksidasyon, koklaşan biyokütle ile gazlaştırıcı gaz arasında gerçekleşir. Hidrojen ve karbon sırasıyla su ve karbondioksit üretmek için bu adımda oksitlenir.

İndirgenme, karbondioksit, su ve çarın karbonmonoksit, hidrojen ve metana dönüştürüldüğü adımdır. 800-1000 °C gibi yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.

Çizelge 4.1. Gazlaştırma reaksiyonları

	Reaksiyonlar	Entalpi	No.
Heterojen			
Kısmi yanma	$C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$	-110,5	(4.1)
Yanma	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393,5	(4.2)
Boudouard	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	+172,5	(4.3)
Su-gaz	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	+131,3	(4.4)
Metanlaşma	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	-74,5	(4.5)
Homojen			
Su-gaz değiştirme	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41,2	(4.6)
Yanma	$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$	-241,8	(4.7)
Metanlaşma	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-205,8	(4.8)
Metanlaşma	$2H_2 + 2CO \leftrightarrow CH_4 + CO_2$	-247,0	(4.9)
Buhar reformingi	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	+205,8	(4.10)

Gazlaştırma işleminde gerçekleşen temel reaksiyonlar Çizelge 4.1'deki gibidir. Eşitlik 4.1, 4.3 ve 4.6'da görüldüğü gibi gazlaştırma sonucunda elde edilen sentez gazının temel bileşenleri olan CO ve H₂ içeriğinin artmasını sağlar. Eşitlik 4.1 ve 4.2'de görülen ekzotermik reaksiyonlar, eşitlik 4.3 ve 4.4'te görülen endotermik reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli olan ısıyı temin ederek reaksiyonların yürümesini sağlar.

4.1. Gazlaştırıcı Tipleri

Gazlaştırma işleminin gerçekleştirildiği reaktörlere gazlaştırıcı olarak adlandırılmaktadır. Sabit yataklı, akışkan yatak ve sürüklemeli akışlı olarak üç gruba ayrılmaktadır.

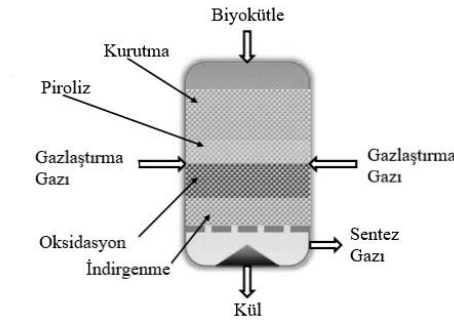
4.1.1. Sabit yataklı gazlaştırıcılar

Sabit yataklı gazlaştırıcılar en eski ve kolay kurulumları sebebiyle en yaygın kullanılan gazlaştırıcı tiplerindedir. Gazlaştırıcı gazın girişine ve yönüne bağlı olarak sabit yataklı gazlaştırıcılar üç gruba ayrılmaktadır. Bunlar,

- i. Aşağı akışlı gazlaştırıcılar
- ii. Yukarı akışlı gazlaştırıcılar
- iii. Çapraz akışlı gazlaştırıcılar

4.1.1.1. Aşağı akışlı gazlaştırıcılar

Aşağı akışlı gazlaştırıcılarda, kullanılan yakıt reaktörün üst kısmından ya da üst kısma yakın bir yerden beslenmektedir. Gazlaştırma gazı gazlaştırıcıya yakıtın beslendiğinden daha aşağıdan bir kısımdan ya da yakıt ile birlikte reaktöre verilebilmektedir.



Şekil 4.1. Aşağı akışlı gazlaştırıcı modeli

Sentez gazı, çar ve kül reaktörün alt kısmından alınmaktadır. Elden edilen sentez gazı aşağıya doğru aktığı için bu gazlaştırıcı tipine aşağı akışlı gazlaştırıcı denilmektedir. Ürün gazı, yüksek sıcaklıkta bulunan kül kısmından geçtiği için aşağı akışlı gazlaştırıcılarda katran oluşum oranı da en düşüktür. Düşük katran miktarı bu tip gazlaştırıcıların en önemli avantajlarından. Aşağı akış tipi gazlaştırıcılar, küçük ölçekli motor ve ısıtma uygulamaları için en yaygın kullanılan gazlaştırıcıdır.

4.1.1.2. Yukarı akışlı gazlaştırıcılar

Yukarı akışlı gazlaştırıcılarda yakıt üstten beslenirken gazlaştırma gazı alt kısımdan beslenmektedir. Yakıt reaktör içerisinde yerçekimi kuvveti etkisiyle aşağı doğru hareket ederken gazlaştırma gazı (hava, oksijen veya buhar) yukarı doğru hareket etmektedir bu yüzden ters yönlü akış reaktörleri de denilmektedir.

Yukarı akışlı gazlaştırıcılarda, beslenen yakıt kurutulur ve piroliz bölgesine geçer. Piroliz bölgesinde uçuculara, katran ve çar olarak ayrılan yakıt bu bölgeden oksidasyon bölgesine doğru hareket eder. Salınan uçucular indirgenme bölgesini terk eden gaz ile birleşir. Oksidasyon bölgesinde biyokütle oksitlenir ve baca gazlarını oluşturur. Koklaşan biyokütle indirgenme bölgesinden geçerek sentez gazına dönüştürülür. Burada oluşan sırasıyla piroliz ve kurutma bölgesinden geçer (Patra ve Sheth, 2015).

4.1.1.3. Çapraz akışlı gazlaştırıcılar

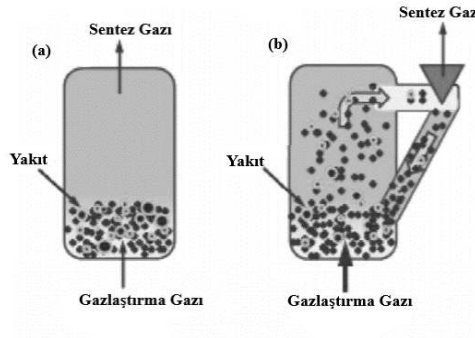
Sabit yataklı gazlaştırıcılar içerisindeki en basit gazlaştırıcı tipidir. Bu gazlaştırıcı tipinde yakıt üstten beslenirken gazlaştırma gazı yan kısımdan beslenmektedir ve gazlaştırma sonucu elde edilen gaz ürün bu besleme noktasının karşı kısmından elde edilir. Katran üretimi düşüktür. Çapraz akışlı gazlaştırıcılarda kömür ya da pirolize yakıtların kullanımı daha uygundur.

4.1.2. Akışkan yataklı gazlaştırıcılar

Bu gazlaştırıcı tipinde yakıt üstten ya da yan kısımdan, gazlaştırma gazı gazlaştırıcının alt kısmından beslenir ve bu gazlaştırma gazı aynı zamanda yatağı akışkanlaştırır. Yatak olarak kum, olivin, dolomit ve SiO_2 gibi inert malzemeler kullanılır. Bu akışkanlaştırılmış yatak gazlaştırıcı içerisinde sürekli karıştırma sayesinde eşit ısı dağılımı sağlanır (Ren vd., 2019). İki tip akışkan yataklı gazlaştırıcı mevcuttur. Şekil 4.2’de akışkan yataklı gazlaştırıcılar gösterilmektedir (Molino, Chianese, ve Musmarra, 2016). Bunlar,

- i. Kabarcık yataklı gazlaştırıcılar
- ii. Sirkülasyonlu yataklı gazlaştırıcılar

Kabarcık akışkan yataklı gazlaştırıcılar ve sirkülasyonlu akışkan yataklı gazlaştırıcılar, tasarım olarak çok benzerlerdir. Gazlaştırıcıya, yüksek hızda gazlaştırma gazı beslenir ve içerisindeki parçacıklar ile yatak akışkan bir hal alır. İki gazlaştırıcı arasındaki fark hammadde parçacıklarının geri beslenmesidir.



Şekil 4.2. Akışkan yataklı gazlaştırıcılar (a) kabarcık yataklı, (b) sirkülasyonlu yataklı

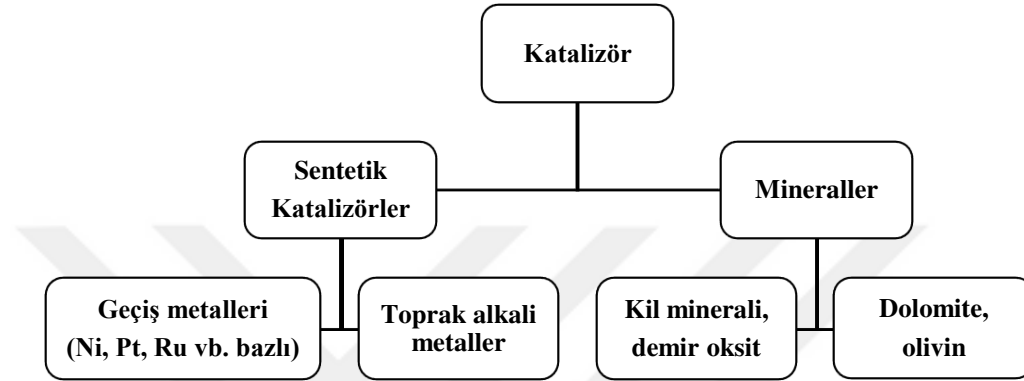
Sirkülasyonlu akışkan yataklı gazlaştırıcılarda tüm katıları taşıyacak hızda olan gaz sayesinde siklona ulaşan parçacıklar gaz fazdan ayrılır ve parçacık boyutu yeterince küçülene kadar yatağa geri beslenir. Çeşitli biyokütle hammaddelerde kullanma imkânı, yüksek dönüşümler gibi avantajları olsa da kompleks işletimleri ve sabit yataklı gazlaştırıcılara göre daha yüksek hızda gazlaştırma gazı beslenmesi dezavantajlarından (Silva vd., 2019; Watson vd., 2018).

4.1.3. Sürüklemeli akışlı gazlaştırıcılar

Bu tip gazlaştırıcılar daha çok büyük kapasiteli birimlerde kullanılmaktadır. Yakıt olarak kömürün gazlaştırılmasında çok önemli bir teknolojidir. Biyokütle kullanılması için kullanılacak olan biyokütlenin partikül aralığı $<75 \mu\text{m}$ olması gerektiği için bu büyük bir dezavantajdır. Gazlaştırma ajanı yakıt ile birlikte beslenmektedir. 1000°C 'nin ve üzerindeki sıcaklıklarda, 25-30 bar gibi yüksek basınçlarda çalışmaktadır. Düşük katran konsantrasyonu ve yüksek karbon dönüşümü gibi avantajları mevcut olmasının yanı sıra sistem parçalarının ömrünün kısa olması ve kurulum maliyetinin yüksek olması en önemli dezavantajlarından (Molino, Chianese, ve Musmarra, 2016; Rakesh, 2018).

4.2. Gazlaştırma İşleminde Kullanılan Katalizörler

Gazlaştırma yönteminde gaz ürün miktarını, gaz verimini, H_2/CO oranını arttırmak ve katran oluşumunu azaltmak için katalizör kullanılmaktadır. Biyokütle gazlaştırılmasında kullanılan katalizör tiplerinin sınıflandırılması Şekil 4.3'te gösterilmiştir (Shahbaz vd., 2017).



Şekil 4.3. Biyokütle gazlaştırmasında kullanılan katalizör tipleri

4.2.1. Sentetik katalizörler

Alkali metal katalizörler biyokütleyle karıştırarak ya da ıslak emdirme yoluyla doğrudan eklenmektedir. Doğrudan eklendiğinde gazlaştırma verimini arttırma, katran miktarını azaltma ve ürün gazındaki metan içeriğine azaltabilmektedir. Geri kazanımlar zordur ve maliyeti yüksektir. Genellikle birincil katalizörlerdir. Ayrıca ikincil katalizörler olarak da aktiftir. Alümina desteği üzerine yüklenen potasyum karbonat, nikel göre karbon birikmesine daha dirençli olmasına rağmen aktifliği o kadar yüksek değildir. Örneğin, bazı alkali katalizörlerin etkinlik sırası $K_2CO_3 > Na_2CO_3 > (Na_3H(CO_3)_2 \times 2H_2O) > Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$ olarak sıralanmaktadır.

Nikel bazlı katalizörler gazlaştırma işlemi için aktiftir, ürün gazındaki hidrojen ve metan üretimini arttırmaktadır. Kalsiyum ve demire benzer bir şekilde nikel de Ni_3S_2 oluşması ile gazlaştırma sırasında kükürtlü bileşiklerin buhar fazında salınmasını önleyebilmektedir. Nikelin dezavantajlarından birisi karbondioksiti adsorbe edememesidir. Yapılan çalışmalarda, vanadyumun nikel ile birlikte gazlaştırma işleminde kullanıldığında nikelin sinterlenmesinin engellendiği ve tam dönüşüme yaklaşıldığında

işlemin devam etmesini sağlamıştır. Nikel ayrıca gazlaştırmadan sonra reforming işlemi için de kullanılmaktadır.

Alkali metaller, ağır metallerden daha yüksek aktiviteye sahiptir ve tipik olarak daha ucuzdur. Bu nedenle, çoğu ağır metal, yalnızca beslemede metal bulunduğu ilgi çekici olabilir. Nikel ve demirin aktiviteleri, alkali katalizörlere göre başlangıç yüzey alanına ve yapısına daha duyarlıdır, ancak bu katalizörler, alkali metallerin yaptığı gibi mineral madde ile deaktive olmaz. Bu nedenle, ağır metaller, yüksek mineral içerikli beslemelerde en iyi sonucu verebilir.

4.2.2. Mineraller

Gazlaştırma işlemin de kil mineralleri, bentonit, kaolin, dolomit, olivin ve demir oksit gibi çeşitli katalizörler kullanılmaktadır. Ucuzdurlar, kolay temin edilebilirler, dirençlidir ve çevreye karşı toksik etkisi olmaması sebebiyle katalizör olarak kullanımları yaygındır.

Dolomit, ürün gazındaki katranı indirgemesi ile gazlaştırma işleminde önemli katalizörlerden birisidir. Dolomit, kalsine dolomit ve dolomitin diğer katalizörlerle kombinasyonunun etkinliği üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır. Kalsine edilen dolomitin, ham dolomite göre daha etkili olduğu da belirtilmiştir. Gusta ve çalışma arkadaşları tarafından dolomit içerisindeki demir içeriğinin su-gaz yer değiştirme reaksiyonunu ve katran dönüşümünü desteklediği bildirilmiştir

4.2.2.1. Bentonit

Bentonitler, genellikle volkanik küllerin ayrışmalarından elde edilen sodyum ve kalsiyum montmorillonit türleridir. Kil minerallerinin bir çeşidi olan bentonit genelde kirli beyaz renktedir. Kimyasal yapısı $(\text{Na,Ca})(\text{Al,Mg})_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 'dır. Ağırlıklı olarak montmorillonit minerali içerirler. Bentonit, iki silika tetrahedral levha ve bir alüminyum oktahedral levhadan oluşur. Endüstriyel ve ekonomik olarak büyük önem taşımaktadır.

Hamidi ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada katalizör olarak doğal bentonit kullanılmıştır ve yukarı akışlı gazlaştırmada palmye kabuğunun çeşitli sıcaklıklarda

gazlaştırılmasındaki etkisini araştırılmıştır. Bentonitin gazlaştırma üzerindeki en iyi sonucu 750 °C’dedir. Çar ve katran miktarında azalması ve gaz veriminin arttırmıştır. Sentez gazındaki H₂ ve CH₄ miktarını arttırmış ve katalizörsüz çalışmada CO₂ miktarı kütlece %12,7 iken %50 bentonit eklendiğinde bu oran %4’e düşmüştür (Hamidi, Purnami, ve Juliyono, 2018).

4.2.2.2. Kaolen

Kaolen, esas olarak kaolinit (Al₂Si₂O₅(OH)₄) içeren, hidratlanmış bir alüminyum silikat minerali içeren önemli bir endüstriyel kildir. Bir silika tetrahedral levha ve bir alümina oktahedral levhadan oluşur.

Hassan ve çalışma arkadaşları, tarafından sabit yataklı bir reaktörde NiO-kaolin esaslı katalizörlere adsorbe edilen Athabasca viskoziteli vakum kalıntısının çeşitli sıcaklıklarda buharla gazlaştırılması araştırılmıştır. BaO ile birlikte K₂O veya Cs₂O içeren iki NiO-kaolin bazlı katalizör kullanılmıştır. Katalitik buhar gazlaştırma deneyler sırasında elde edilen H₂/CO₂ oranı, 3NiO₆K₆Ba katalizörü için çalışılan her üç sıcaklıkta da 2’ye yakındır. Ayrıca, 3NiO₆K₆Ba ve 3NiO₆Cs₆Ba katalizörleri için viskoz kalıntının katalitik buharla gazlaştırılması için belirlenen aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla 83 ve 95 kJ/mol’dür (Hassan vd., 2017).

5. BİYOKÜTLE

Dünya üzerinde bulunan bitkisel ya da hayvansal kökenli genel olarak yapısında karbonhidrat bulunduran tüm organik maddeler biyokütle olarak adlandırılmaktadır. Fosilleşmemiş ve biyolojik olarak parçalanabilen organik maddelerin ayrışmasıyla geri kazanılan sıvılar ve gazlar da biyokütle olarak adlandırılmaktadır.

Yapısında klorofil bulunan biyokütle, güneş enerjisi ile su molekülü proton ve elektronlarına ayırır, ayrışma ile birlikte atmosferde bulunan CO₂ glikoz ya da karbonhidrata dönüştürülür ve absorblanan her mol CO₂ için 1 mol O₂ açığa çıkar. Bu işleme fotosentez denilir. Açığa çıkan O₂ suyun ayrışmasından sağlanır. Biyokütle bozundurulduğunda ortaya çıkan CO₂, bitkinin fotosentez yoluyla yapısına katmasından dolayı atmosfere ek CO₂ salımı olmaz (Basu, 2010). Biyokütle kaynakları otsu ve tarımsal atıklar, odun ve odun ürünlerinden elde edilen atıklar, su kaynaklı atıklar, hayvan ve insan atıkları, kontamine ve endüstriyel atıklar olmak üzere 5 grupta toplanır (Tursi, 2019).

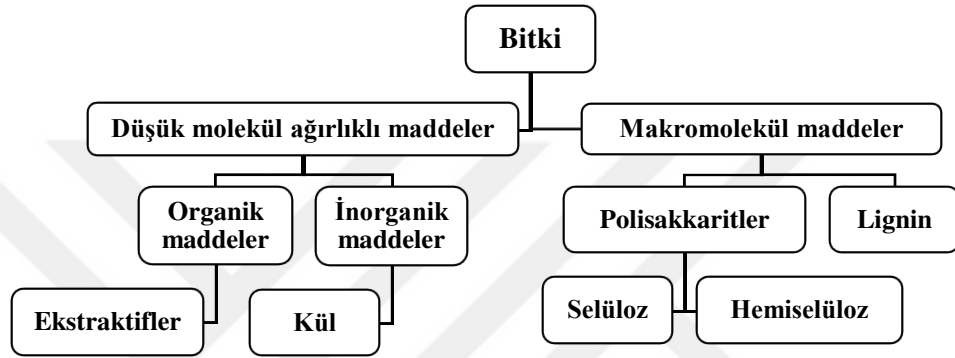
Çizelge 5.1. *Biyokütle çeşitlerinin gruplandırılması*

Biyokütle gruplar	Biyokütle çeşitleri
Otsu ve tarımsal atıklar	Otlar ve çiçekler (yonca, kargı kamışı, bambu, brassica, baston, dallı darı vb.)
	Saman (arpa, fasulye, keten, mısır, nane, yulaf, kolza, pirinç, çavdar, susam, ayçiçeği, buğday vb)
	Diğer kalıntılar (meyveler, çekirdekler, tahıllar, tohumlar, saplar, koçanlar, küspe, yem, posalar vb.).
Odun ve odunsu atıklar	Ağaçlardan elde edilen, dallar, yapraklar, ağaç kabuğu, cips, topaklar, peletler, briketler, talaş,
Su kaynaklı atıklar	Deniz veya tatlı su algleri, deniz yosunu, göl otu, su sümbülü vb.
Hayvan atıkları	Kemik, et, çeşitli gübreler vb.
Kontamine ve endüstriyel atıklar	Belediye katı atık, yıkım odunu, çöpten türetilmiş yakıt, kanalizasyon çamuru, hastane atığı, kâğıt hamuru çamuru, atık kağıtlar, karton atıkları, sunta, lif levha, kontrplak, ahşap paletler ve kutular, demiryolu traversleri, tabakhane atıkları, diğerleri

Fosil kökenli yakıtlar küresel ısınmaya sebep olmaktadır. Biyokütle doğal bir enerji kaynağıdır. Fosil yakıtın aksine biyokütlenin oluşması milyonlarca yıl sürmez. Kolay erişilebilirliği ve ucuz olmasının yanı sıra CO₂ dönüşümü nötr olması nedeniyle sera etkisine katkıda bulunmadığı için son yıllarda biyoenerjiye olan ilgi artmaktadır.

5.1. Biyokütle Bileşenleri

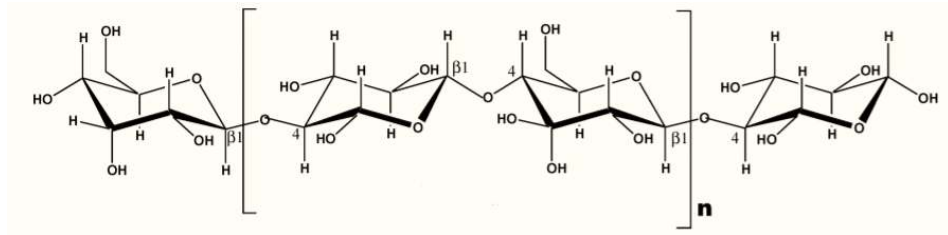
Odunsu ve bitkisel biyoküteller oksijen içeren organik polimerlerden oluşan kompozit malzemelerdir. Yüksek molekül ağırlıklı kimyasal bileşenleri karbonhidrat polimerleri ve oligomerleri (%65-75), lignin (%18-35) ve düşük molekül ağırlıklı bileşenleri organik ekstraktifler ve inorganik minerallerdir (yaklaşık %4-10). Bu bileşimler ve bulunma miktarları, bitki türüne göre değişmektedir.



Şekil 5.1. Biyokütle bileşenleri

5.1.1. Selüloz

Selüloz, yeşil ve odunsu bitkilerin ana bileşenini oluşturur. Odunlar kütlece %40-50 arasında selüloz içerir. Doğada yılda 10^{10} ile 10^{11} ton selüloz üretilmektedir ve en çok bulunan doğal malzemedir. D-glukopiranoz birimlerine β -(1,4) bağlarıyla bağlanan doğrusal bir homopolisakkarittir ve molekül formülü $(C_6H_{12}O_6)_m$ 'dir. Polimerizasyon derecesi bitki türüne göre değişiklik göstermektedir. Şekil 5.2'de selülozun kimyasal yapısı gösterilmektedir (Mohan, Pittman Jr, ve Steele, 2006).



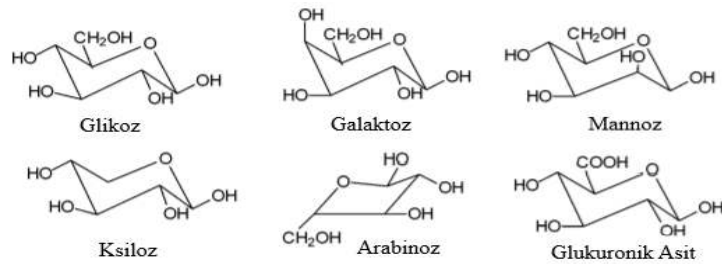
Şekil 5.2. Selülozun kimyasal yapısı

Polimer sıralaması ile oluşturulan kristal kesitler içeren yarı kristal bir polimer olan doğal selüloz, kuvvetli hidrojen bağı (düzlem içi) ve Van der waals (düzlem arası) kuvvetleri ile bir arada tutulmaktadır. Selülozun 4 farklı alomorfı bulunmaktadır: Selüloz I (I α ve I β), selüloz II, selüloz III (III ve IIII) ve selüloz IV (IV I ve IVII). Kimyasal bir işlemle kolayca diğer bir forma dönüştürülebilmektedir (Collinson ve Thielemans, 2010).

Selüloz üretiminin yaklaşık %95'i odun hamuru işlemlerinden elde edilen kâğıt yapımında kullanılır. Selüloz ve selülozik bileşikler, tekstil endüstrisi, kâğıt yapımı, sigara filtresi ve filmi, ilaç sektörü olmak üzere geniş bir kullanım alanına sahiptir (Clark ve Deswarte, 2015).

5.1.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz, bitki hücre duvarlarında bulunun önemli bir bileşendir. Hemiselüloz, polioz olarak da adlandırılmaktadır. Odunsu bitkilerin yaklaşık olarak %25-30'unu oluşturmaktadır. Ksiloz, birçok farklı şeker monomerleri (glikoz, mannoz, galaktoz, ramnoz ve arabinoz), heksoz ve pentoz içermektedir. Miktar olarak en çok ksiloz bulunmaktadır. Hemiselüloz, selülozun aksine monomerlerine kolayca hidrolize edilebilmektedir. Şekil 5.3'te hemiselülozun ana bileşenleri gösterilmektedir (Mohan, Pittman Jr, ve Steele, 2006).



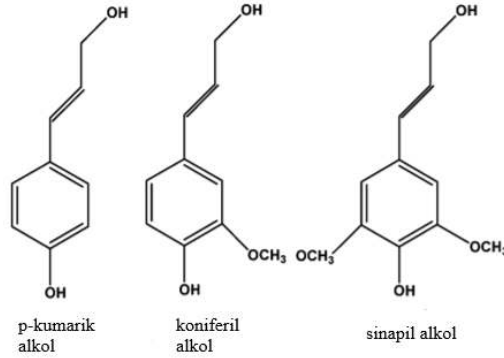
Şekil 5.3. Hemiselüloz ana bileşenleri

Hemiselüloz, şeker bileşenlerine hidrolize edilebildiğinden fermentasyon işlemi için hammadde olarak kullanılmaktadır. Pentoz bulunduran hemiselülozlar, reçine ve mumlar için çözücü olarak ve petrokimyasal rafinasyonda kullanılan yararlı bir kimyasal

olan furfural üretmek için kullanılmaktadır. Koruyucular, dezenfektanlar, herbisitler dahil olmak üzere aromatik madde için hammadde olarak kullanılabilir. Bunun yanı sıra furfural, furfuril alkole dönüştürülmesi mümkündür ve fiber kompozit uygulamalar için reçine yapmakta kullanılmaktadır (Clark ve Deswarte, 2015).

5.1.3. Lignin

Bitkilerin hücre duvarları selüloz, hemiselüloz ve lignin olarak üç temel biyopolimerden oluşmaktadır. Lignin, selülozdan sonra en bol bulunan, doğal olarak oluşan makromoleküldür. Tüm damarlı bitkilerde ve sert ve yumuşak gövdeli ağaçların hücre duvarı bileşeni olarak selüloz ile birlikte bulunur. Odunsu bitkilerin yaklaşık olarak %20-30'unu oluşturmaktadır (Clark ve Deswarte, 2015). Lignin, çapraz bağlı bir yapıya sahip kompleks ve aromatik polifenolik bir yapıdır.



Şekil 5.4. Lignin ana bileşenleri

Ayrıca enzim penetrasyonunu engelleyerek bitkileri biyolojik saldırılara karşı korur ve tutkal görevi görerek odunsu gövdelerde hücreleri birbirine bağlar. Böylece gövdelere sertlik ve darbelere karşı dirençli olmasını sağlar (Collinson ve Thielemans, 2010).

1838 yılında odunun, nitrik asit ve alkali çözeltilerle işlenmesi sırasında Payen tarafından keşfedilmiştir. Bu işlem sırasında çözünmeyen madde selüloz olarak adlandırılmasının yanı sıra çözünen madde Payen tarafından lignin olarak adlandırılmıştır (Collinson ve Thielemans, 2010).

Lignin birçok endüstride kullanılmaktadır ve yılda yaklaşık 1,4 milyon ton sülfonatsız lignin üretilmektedir. Kontrplak üretiminde polimer reçine endüstrisinde ve alkali ile işlenmiş ligninler poliüretan endüstrisinde kullanılmaktadır (Clark ve Deswarte, 2015).

5.1.4. Ekstraktifler

Diğer bir bileşen olan ekstraktifler çok çeşitli küçük organik moleküller içermektedir. Su, metilen klorür veya alkol gibi polar çözücülerle veya toluen ve heksan gibi apolar çözücülerle ekstrakte edilebilmektedir. Ekstraktifler arasında yağlar, mumlar, alkaloidler, proteinler, fenolikler, basit şekerler, pektinler, müsilajlar, zamklar, reçineler, terpenler, nişastalar, glikozitler, saponinler, vitaminler, klorofil, antioksidanlar, doğal boyalar ve uçucu yağlar yer alır (Mohan, Pittman Jr, ve Steele, 2006; Jong ve Ommen, 2014).

5.1.5. İnorganik mineraller

Biyokütleden açığa çıkan külde az miktar mineral bulunmaktadır. İnorganik bileşenler bitkinin gelişimi için önem taşımaktadır ve genellikle az miktarlarda bulunmaktadır. Daha fazla ihtiyaç duyulan besinler makro, daha az olanlar ise mikro olarak adlandırılmaktadır. Azot, fosfor, potasyum, kalsiyum, magnezyum ve kükürt makro besinlerdendir. Demir, bakır, manganez, çinko, bor, molibden ve klor nispeten daha az miktarlarda gerekli olan mikro besinlerdendir. Biyokütlenin işlenmesine ilişkin sorunlar için elementler önemlidir (Jong ve Ommen, 2014).

5.2. Çay

Çay, çaygiller ailesinden olan bilimsel adıyla *Camelia Sinesis* olarak bilinen ılık, nemli ve bol yağış alan bölgelerde yetiştirilen çok yıllık bir bitkidir. Çay içeceği, bitkinin tepe tomurcuğu ve yapraklarının işlenmesiyle elde edilir. Çayın yetiştirildiği bölgenin iklim koşulları, rakımı ve toprak tipi çevre koşullarına göre elde edilen ürünün kalitesini etkilemektedir. Bol yağışa ve yüksek neme ihtiyaç duymaktadır. Çevre koşullarının yanı sıra kullanılan işleme teknikleri de çayın kalitesi üzerinde büyük önem arz etmektedir (Çay Değerlendirme Raporu, 2021).

Çizelge 5.2. Çayın kimyasal bileşimi

Bileşim	Değerler (%)
Flavanoller	25
Kafein	4
Amino asitler	4
Organik asitler	0,5
Monosakkaritler	4
Polisakkaritler	13
Protein	15
Selüloz	7
Lignin	6
Lipitler	3
Klorofil ve diğer pigmentler	0,5
Kül	5
Uçucular	0,1

5.2.1. Çay üretim basamakları

Çay üretimi temel olarak 6 adımdan oluşmaktadır. Bu adımlar mahsul toplama, soldurma, kıvrırma, fermentasyon, kurutma, tasnif ve paketlemedir.

Mahsul toplama: Çay yaprakları el ile toplanır ve bu toplama işlemi 7-14 gün aralıklarla yıl boyunca devam eder. Çayın kalitesini belirleyen en önemli basamaklardan birisi toplama adımıdır çünkü uzun toplama aralığı ve yaprak standartlarına uygun olmayan sapan kullanımı hasat edilen bitkinin kafein ve uçucu aromatik bileşenlerinin azalmasına sebep olur.

Soldurma: Soldurma, yaş yaprak içerisindeki suyun buharlaştırılması işlemidir. Bu süre yaprağın durumuna ve yapılan çay ihtiyacına göre değişmekle birlikte ideal soldurma sıcaklığı 32 °C ve ortalama 16-20 saat arasında değişmektedir. Genel olarak soldurma sisteminin altından sıcak hava üflenmesi ile yapraklardaki su buharlaşır ve böyle kuruması sağlanır. Yaş yapraktaki su oranı %70-80'den buharlaştırılarak %50-60 oranına kadar düşürülüp diğer basamak olan kıvrırma işlemi için uygun hale getirilir. Yüksek

rakımlarda bulunan fabrikalarda sıcak hava kullanılırken alçak irtifada bulunan fabrikalarda ortamdaki hava kullanılmaktadır.

Kıvrırma: Soldurma adımından sonra gerçekleşen kıvrırma adımında yapraklar daha küçük parçalara parçalanır. Kıvrırma adımının amacı yaprağın özsuğunu çıkarmaktadır böylece fermentasyon aşamasına zemin hazırlanır.

Fermantasyon: Fermantasyon adımı çay için çok önemlidir. Bu adım kıvrırma işleminde özsuğun çıkmasıyla başlamaktadır. Fermantasyon süresi yaprağın yapısına, kıvrırma tekniklerine, ortam sıcaklığına ve elde edilecek çayın ihtiyacına göre farklılıklar göstermektedir. Genelde 45 dakika ile 3 saat arasında değişmektedir. Sıcaklık olarak da 24-27 °C arasında değişmektedir. 15-25 °C sıcaklıkları arasında yapılması lezzet kalitesini arttırmaktadır. Bu adım sonunda yeşil yaprağın rengi bakırımsı kırmızıya döner. Aroma, koku ve renk gibi karakteristik özelliklerini kazandığı adımdır (Chakraverty vd., 2003).

Kurutma: Kıvrırma ve fermentasyon adımından sonra çay yaprağı yaklaşık %45-50 arasında bir neme sahiptir ve bu adımda nem miktarı %3'e düşürülmektedir. Bu son adımdır ve fırınlanarak böylece fermentasyon sürecinin de sonlanması sağlanmaktadır. Özel kurutucularda 90-95 °C sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Enzimleri etkisiz hale getirmek için gereken süre yaklaşık 20 dakikadır. Bakırımsı kırmızı renkte olan çay siyah renge dönüşmektedir.

Tasnif ve pakitleme: Çay, mekanik eleklerle parça boyutuna göre ayırım gerçekleşir. İçerisindeki ince toz ve liflerin uzaklaştırılması için elektrostatik ayırıcılardan geçirilerek temizlenmesi sağlanır. Paketlemeden önceki son adımdır. Daha sonra paketlenerek nemsiz ortamda lezzeti bozulmadan 1 sene saklanabilir.

Dünya üzerinde sudan sonra en çok tüketilen bir içecektir ve çay bitkisinden tüm çay çeşitleri üretilmektedir. Çizelge 5.3'te dünya genelinde en çok çay üreten 10 ülke görülmektedir (FAO, 2021). Çay bitkisinin en fazla üretimi Çin iken, Türkiye bu sıralama içerisinde 5. sıradadır.

Çizelge 5.3. Dünya çay üretim verileri

Yıl	Hasat alanı (ha)	Verim (ha/hg)	Üretim (ton)
Çin	3185311	8765	2791837
Hindistan	628199	22128	1390080
Kenya	269400	17032	458850
Sri Lanka	200296	14984	300120
Türkiye	84880	30749	261000
Vietnam	115942	23225	269281
Endonezya	108750	12672	137803
Arjantin	39794	21543	85730
Japonya	40600	20123	81700
İran	16229	55969	90832

Çizelge 5.4'te Türkiye'de son 10 yılda çay üretim verileri gösterilmektedir (FAO, 2021).

Çizelge 5.4. Son 10 yıldaki Türkiye'de çay istatistikleri

Yıl	Hasat alanı (ha)	Verim (ha/hg)	Üretim (ton)
2010	75864	30976	235000
2011	75890	29200	221600
2012	75857	29661	225000
2013	76425	27792	212400
2014	76049	29823	226800
2015	76207	31366	239028
2016	76361	31823	243000
2017	82108	28499	234000
2018	78133	34556	270000
2019	84880	30749	261000

Çay üretimi ülkemizde önemli bir yere sahiptir. Çay fabrikalarında bitkinin işlenmesi sonucunda elektrostatik ayırıcılardan kalan çöp, lif ve toz karışımı gibi büyük atıklar meydana gelmektedir. Çay atığı esas olarak imalat işlemleri sırasında üretilen çayın budanmış yaprak ve dallarını ve ayrıca çay infüzyonunun hazırlanmasından sonraki çay kalıntılarını içerir (Debnath, Halder, ve Purkait, 2021). Üretim sırasında ya da sonrasında açığa çıkan bu atıkların bertaraf edilmesi için genelde yakma ya da doğrudan çürümeye bırakılma gibi işlemler uygulanmaktadır ve bunlar bazı çevresel sorunlara yol açmaktadır.

5.2.2. Çay atığı ile ilgili yapılmış termokimyasal çalışmalar

Ayas ve Esen tarafından çay atığı K_2CO_3 katalizörü kullanarak hava ortamında gazlaştırılmış ve hidrojen verimi üzerindeki etkisini incelenmiştir. Parametrik olarak sıcaklık (450, 650, 850 °C), zaman (10, 15, 20 dk) ve katalizör oranı (%0, 10, 20, 30, 40, 60) çalışmaların sonucunda en yüksek hidrojen verimi (3,55 mol H_2 /kg biyokütle) %20 katalizör, 850 °C reaksiyon sıcaklığı ve 15 dk reaksiyon süresinde elde edilmiştir (Ayas ve Esen, 2015).

Augustine ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada kullanılmış çayın atığını ve yerfıstığı kabuğunu (20:80, 30:70, 40:60) farklı oranlarda karıştırarak endüstriyel bir tip gazlaştırıcıda incelenmiştir. Yerfıstığı kabuğuna kullanılmış çay atığının eklenmesinin üretilen gazın kompozisyonundaki H_2 ve CO bileşenlerini arttırdığını gözlemlemişlerdir. Sadece yerfıstığı kabuğu ile %40 kullanılmış çayın atığının karıştırıldığı gazlaştırma sonuçları kıyaslandığında, hidrojen veriminin %9,9'dan 21,5'e, ısı değeri %4,1'den 10,4'e arttığını gözlemlemişlerdir ve en yüksek ısı değeri 6,68 MJ/m³ olarak elde edilmiştir (Augustine, Singh ve Sekhar, 2021).

Augustine ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada kullanılmış çayın atığı ve pirinç kabuğunu aşağı akışlı bir gazlaştırıcıda hava kullanarak gazlaştırmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda sadece pirinç kabuğu gazlaştırılması sonucu elde edilen sonuçlar, %40 kullanılmış çay atığı eklenen deney sonuçları ile kıyaslandığında elde edilen gazdaki hidrojen verimini %10,29'dan 16,25'e ve ısı değerini 5,33'den 6,18 MJ/m³'e arttırdığı gözlemlenmiştir (Augustine ve Sekhar, 2019).

Uzun ve çalışma arkadaşları tarafından çay atığının pirolizi sonucunda elde edilen sıvı ve katı ürün verimleri incelenmiştir. Çeşitli deneysel parametrik sıcaklık (673-973K), ısıtma hızı (5-700°C/dk) ve azot gazı akış hızı (200-800 cm³/dk) çalışmalarında sonucunda en yüksek yağ verimini %33,4 olarak 773K sıcaklıkta elde edilirken en yüksek çar verimini %43,3 olarak 673K sıcaklıkta elde etmişlerdir (Uzun vd., 2010).

Demirbas 2009 yılında yaptığı çalışmada, fındık kabuğu, çay atığı ve ladin ağacının farklı sıcaklıklardaki piroliz ve hava-buhar gazlaştırması sonucunda elde edilen gazdaki hidrojen verimi üzerine etkisini incelemiştir. Sıcaklık 700'den 950 K'e yükseldiğinde, fındık kabuğu, çay atığı ve ladin ağacı örneklerinden elde edilen piroliz işlemi sonucunda hidrojen yüzdesi sırasıyla hacimce %36,8'den %43,5'e, %41'den %53,9'a ve %40 ile %51,5'e yükselmiştir. Hava-buhar gazlaştırılmasında sıcaklık 900'den 1250 K'e yükseltildiğinde fındık kabuğu, çay atığı ve ladin ağacından elde edilen gaz ürünündeki hidrojen yüzdesi %43,3'ten %56,9'a, %41'den %53,9'a ve %40'dan %51,5'e arttığı gözlemlenmiştir (Demirbas, 2009).

5.3. Ayçiçeği

Ayçiçeği (*Helianthus annuus* L.), papatyagiller (Asteraceae) ailesine ait tek yıllık bir bitkidir. Kara iklim kuşağında ve ılıman iklimin yağışlı bölgelerinde yetiştirilebilir. Ayçiçeği tohumları %23-24 protein ve %47-50 yağ içerir (Aransiola vd., 2019).

Ayçiçeği dünyanın en önemli dört yağlı tohum bitkisinden (hurma, soya ve kolza ile birlikte) ve kolza ile birlikte Avrupa'nın en önemli iki yağ bitkisinden birisidir. Diğer bitkisel yağların aksine, toplam ayçiçek yağı üretiminin yaklaşık %9'u insan tüketimi için, sadece %10'u biyodizel ve endüstriyel uygulamalar için kullanılmaktadır (Martínez-Force, Dunford, ve Salas, 2015).

Çizelge 5.5'te dünya genelinde ayçiçeği üretiminin 2019 yılı verileri gösterilmektedir. Türkiye dünya sıralamasında 6.sıradadır (FAO, 2021).

Çizelge 5.5. 2019 yılı Dünya’da ayçiçeği üretim verileri

Yıl	Hasat alanı (ha)	Verim (ha/hg)	Üretim (ton)
Ukrayna	5958900	25599	15254120
Rusya	8414731	18277	15379287
Arjantin	1875938	20394	3825750
Romanya	1282700	27825	3569150
Çin	850000	28471	2420000
Türkiye	751693	27937	2100000
Bulgaristan	815560	23753	1937210
Macaristan	564110	30257	1706850
Fransa	603920	21495	1298140
Tanzanya	1000000	10400	1040000
ABD	503640	17503	881530

Çizelge 5.6’da Türkiye’de son 10 yılda üretilen ayçiçeği verileri verilmektedir. Yıllardan yıla ayçiçeği üretiminde artış söz konusudur.

Çizelge 5.6. Türkiye’deki son 10 yıldaki ayçiçeği üretim verileri

Yıl	Hasat alanı (ha)	Verim (hg/ha)	Üretim (ton)
2010	641343	20582	1320000
2011	655700	20360	1335000
2012	605000	22645	1370000
2013	609622	24983	1523000
2014	653323	25070	1637900
2015	685174	24530	1680700
2016	718317	23259	1670716
2017	779439	25203	1964385
2018	734190	26549	1949229
2019	751693	27937	2100000

5.3.1. Ayçekirdeği küspesi

Ayçekirdeği küspesi, ayçiçek yağı elde edildikten sonra ortaya çıkmaktadır. Ayçiçek yağı üretimi genel olarak tohum temizleme ve kurutma, tohumların öğütülmesi, presleme, ilave yağın çıkarılması, çözücü izlerinin kaldırılması, çözücünün geri kazanımı ve rafinasyon gibi bir dizi adım içerir.

Ayçiçeğin çekirdekleri temizlenerek yabancı maddelerden arındırılır. Tohumlar kabuklarından ayrılarak saf tohum elde edilir Kabukları ayıklanmış çekirdekler, un haline gelene kadar öğütülür. Öğütülen çekirdekler tek tip parçacık boyutu elde etmek için çekiçli değirmenler veya yivli merdaneler kullanılır. Daha sonra küspe, yağın çıkarılmasını sağlamak için ısıtılır.

Yağı alınmış ayçekirdeği küspesi bir yan ürün olarak kabul edilir ve çoğunlukla hayvan yemi olarak kullanılır. Yağı alınmış küspe bileşimi, ezme işleminin verimliliğine ve tohum bileşimine bağlıdır. Düşük protein içeriği (%25–28) ve yüksek ham lif içeriğine (%24–27) sahiptir. Bununla birlikte, yağı alınmış ayçiçeği küspesi, yüksek lif içeriği nedeniyle yem maddesi olarak sınırlı uygulamalara sahiptir.

5.3.2. Ayçiçeği atıkları ile ilgili yapılmış termokimyasal çalışmalar

Karnjanakom ve çalışma arkadaşları, buhar gazlaştırılması ile ayçiçeği sapından elde edilen sıvı ürünü buhar reformingi işlemine tabii tutmuşlardır. Geleneksel emdirme yöntemi ile Ni/MCM-41 ve etilen glikol kullanılarak Ni/MCM-41-EG katalizörleri sentezlenmişlerdir. %20 oranında Ni/MCM-41 katalizörü yerine Ni/MCM-41-EG kullanıldığında hidrojen veriminde %8 artış elde etmişlerdir (Karnjanakom vd., 2015).

Yanik ve çalışma arkadaşları tarafından üç farklı biyokütle (ayçiçeği sapı, mısır koçanı, ve deri atıkları) farklı katalizörler (K_2CO_3 , trona, kırmızı çamur, ve RaneyNi) kullanılarak süperkritik (500 °C) su ortamında gazlaştırıldığında elde edilen gaz ürünündeki hidrojen verimine etkisini incelenmiştir. Ayçiçeği sapı gazlaştırması sonucunda en yüksek hidrojen verimi alkali katalizör kullanılarak 9,5 mol H_2 /kg biyokütle olarak elde etmişlerdir. Trona ortamında yapılan deney sonucunda da benzer sonuçlar gözlemlenmiştir. Maliyet açısından tronanın katalizör olarak kullanılmasının daha tercih edilebilir olduğunu vurgulamışlardır (Yanik vd., 2008).

Christodoulou ve çalışma arkadaşları, sirkülasyon akışlı gazlaştırıcıda farklı yatak malzemeleri kullanılarak (olivin ve kuvars) ayçiçeği ve jatropha küspesini gazlaştırma işlemine tabii tutmuşlar ve elde ettikleri sonuçları söğüt kerestesi sonuçları ile karşılaştırmışlardır. Küspelerin gazlaştırılmaları sonucunda elde edilen H₂/CO oranının kereste gazlaştırmasından daha yüksek olmasının yanı sıra deney sonucu elde edilen sıvı ürün miktarları küspe gazlaştırılmasında daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. 750 °C’de ve yatak malzemesi olarak olivin ile, jatropha ile karşılaştırıldığında söğüt için %18 daha yüksek katran seviyesi ölçülürken, aynı koşullarda ayçiçeğindeki katran içeriği söğütten %44 daha yüksek elde etmişlerdir (Christodoulou vd., 2014).

Kanatli ve Ayas tarafından ayçiçeği küspesi hava ortamında K₂CO₃ katalizörü kullanılarak gazlaştırma işlemine tabii tutularak reaksiyon sıcaklığı, katalizör miktarı ve hava akış hızının etkisini araştırmışlardır. En yüksek hidrojen verimini 750 °C sıcaklıkta %20 katalizör oranında ve 3 L/sa hava akışı altında 5,45 mol H₂/kg biyokütle olarak elde etmişlerdir (Kanatli ve Ayas, 2019).

Haykiri-Acma ve çalışma arkadaşları tarafından ayçiçeği kabuğu, çam kozalağı, kolza tohumu, pamuk atığı ve zeytin atıkları piroliz işlemine tabii tutulup elde edilen çarları azot-buhar ortamında gazlaştırmışlardır. İlk olarak numune 40 cm³dk⁻¹ akış hızındaki azot ortamında 20Kdk⁻¹ ısıtma hızı ile 1273K’e ısıtılarak piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Piroliz sonucu elde edilen çar gazlaştırılması için sistem ortam sıcaklığına soğutulup tekrar aynı işlem hava-azot karışımı gaz ortamında gerçekleştirilmiştir. Çam kozalağı ve ayçiçeği kabuğundan elde edilen çarlar, belirtilen koşullar altında kolaylıkla gazlaştırılabildiğini gözlemlemişlerdir. Bununla birlikte, kolza tohumu ve zeytin atıklarından elde edilen çarların beklenen bir şekilde gazlaştırılamadığını bildirmişlerdir (Haykiri-Acma, Yaman, ve Kucukbayrak, 2006).

5.4. Tütün

Tütün (Nicotiana), patlıcangiller (Solanaceae) ailesinden olan tek yıllık bir bitkidir. Nikotin ana kaynağıdır. Bitkinin sap ve yaprakları ticari amaçla kullanılmaktadır. Yaklaşık 90-120 günde yetişir, temmuz ayından itibaren hasadı yapılabilir. Yetiştirildiği iklim ve toprak tütün kalitesi için çok önemli bir etkidir. Tütün artık dünyanın birçok ülkesinde yetiştirilmektedir. Tütün bitkisi puro, sigara, çiğneme tütünü ve nikotin yerine

geçen ürünlerin üretiminde kullanılır. Ayrıca tütün tohumları yağ bakımından da zengindir. Boya ve sabun sanayiinde kullanılmaktadır (T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, 2021).

Çizelge 5.7’de dünya genelinde tütün üretiminin 2019 yılı verileri gösterilmektedir. Türkiye'nin tütün üretimi, 7 milyon tonluk dünya üretiminin %4’ünü oluşturuyor (FAO, 2021).

Çizelge 5.7. 2019 yılındaki dünya genelinde tütün üretimi verileri

Yıl	Hasat alanı (ha)	Verim (ha/hg)	Üretim (ton)
Çin	1156835	22575	2611610
Hindistan	445993	18037	804454
Brezilya	361827	21275	769801
Zimbabve	102795	25076	257764
ABD	91910	23094	212260
Endonezya	204798	9631	197250
Zambiya	88482	17386	153839
Tanzanya	231108	5045	116603
Pakistan	44877	23254	104355
Arjantin	53665	19812	106319
Türkiye	81035	8638	70000

Çizelge 5.8’de Türkiye’de son 10 yılda üretilen tütün verileri gösterilmektedir. Yılda yıla ayçiçeği üretiminde artış söz konusudur (FAO, 2021). Ülkemizde Ege bölgesi (Akhisar, Söke, Manisa, Denizli, Eşme civarı), Karadeniz bölgesi (Erbaa, (Bafra, Samsun, Amasya, Trabzon civarı)., Trakya bölgesi (Keşan, Kırklareli çevresi), Marmara Bölgesi (Balıkesir, Bursa, Bolu, İzmit çevresi) ve Doğu Anadolu bölgesi (Malatya, Bitlis, Diyarbakır, Muş, Hakkâri) tütün yetiştirilmektedir.

Çizelge 5.8. Türkiye’de son 10 yıldaki tütün üretimi verileri

Yıl	Hasat alanı (ha)	Verim (hg/ha)	Üretim (ton)
2010	81334	6519	53018
2011	76658	5927	45435
2012	107698	6805	73285
2013	133073	7001	93158
2014	99262	7525	74696
2015	105868	7084	75000
2016	92505	8025	74238
2017	99529	9411	93666
2018	93503	8051	75276
2019	81035	8638	70000

5.4.1. Tütün atığı

Hasat sırasında ve sigara üretimi sırasında kâğıt, plastik malzemeler ve paketleme sırasında paketleme malzemeleri gibi karışık birçok atık meydana gelmektedir. Sigara fabrikalarındaki süreçler sonunda tütünlerin işlenmesi sırasında ortalama olarak yılda toz ve kırıntı olarak 5000–6000 ton tütün fabrikasyon atığı imha edilmektedir. Bunun yanı sıra, sigara fabrikalarında sigara üretimi süreçleri sonucunda çeşitli atıklar ortaya çıkmaktadır. Tozlar da hesaba katıldığında ortalama 7000 ton ile 10000 ton arasında bir atık meydana gelmektedir (Çerçioğlu, 2011).

5.4.2. Tütün atığı ile ilgili yapılmış termokimyasal çalışmalar

Yang ve çalışma arkadaşları tarafından tütün atığının termogravimetrik analiz cihazını ve gaz bileşimini belirlemek amacı ile gaz kromatografisi cihazını kullanarak azot-buhar gaz akışında gazlaştırma işlemine tabii tutmuşlardır. Katalizör olarak NiO ve dolomit kullanılmıştır. Gazlaştırma işleminin katalizörsüz ortamda 750 °C sıcaklıkta

başladığını bildirmişlerdir. En yüksek hidrojen verimi 34 mol H₂/kg biyokütle olarak NiO kullanıldığında elde edilirken, en yüksek karbon monoksit verimi 23 mol CO/kg biyokütle olarak dolomit kullanıldığında elde edildiğini gözlemlemişlerdir (Yang vd., 2012).

Karadeniz ve Ayas tarafından yapılan çalışmada tütün atığının kuru hava altındaki gazlaştırma işlemindeki reaksiyon süresi (10, 15, ve 20 dk) ve kuru hava akış hızının (2,3, ve 4 L/sa) hidrojen verimine etkisini incelemişlerdir. Deneysel çalışmaları 750 °C sıcaklıkta ve Na₂CO₃ katalizörü kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. En yüksek hidrojen verimini 5,65 mol H₂/kg biyokütle olarak 15 dk reaksiyon süresinde ve 4 L/sa hava akışı hızında elde edildiğini belirtmişlerdir (Karadeniz ve Ayas, 2018).

He ve çalışma arkadaşları tarafından tütün çubuğunun ıslak ve kuru torrefikasyon işlemine tabii tutarak elde ettikleri çarlar ile düşük kaliteli kömürün birlikte gazlaştırılırken yarattığı sinerjik etkiyi incelemişlerdir. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler kıyaslandığında kuru torrefikasyon işlemine tabi tutulan biyokütle kullanıldığında hidrojen veriminin %33,27 daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Düşük kaliteli kömürün torrefikasyon işlemine tabi tutulan biyokütleye oranı 1:1'den 3:1 olarak arttırıldığında hidrojen veriminin sırasıyla %14,55 ve %23,76 olarak arttığını bildirmişlerdir (He vd., 2021).

Madenoglu ve çalışma arkadaşları tarafından pamuk ve tütün saplarını süperkritik su ve kritik altı koşullarda gazlaştırma işlemine tabii tutmuşlardır. Deneysel çalışmalar 300-600 °C reaksiyon sıcaklığında %10 doğal mineral katalizörleri eşliğinde (trona, dolomit ve boraks) kesikli reaktörde gerçekleştirmişlerdir. En yüksek hidrojen verimlerini 600 °C reaksiyon sıcaklığında trona kullanıldığında tütün sapından %42,9 ve pamuk sapından %39,9 olarak elde edildiğini bildirmişlerdir (Madenoglu vd., 2012).

Sulaiman ve çalışma arkadaşları tarafından tütünün atık yaprakları yukarı akışlı gazlaştırıcıda hava (0,504 m³/sa) ve buhar (0,0555 kg/dk) ortamında K₂CO₃ katalizörü kullanılarak farklı sıcaklıklardaki (700, 800, ve 900 °C) gaz ürün üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda en iyi verimin 700 °C'de 10 dk reaksiyon sonucunda hidrojen, karbon monoksit ve metan verimleri hacimce %26,82, %22,82 ve %7,09 olarak elde ettiklerini belirtirken K₂CO₃ %23,46, %52,76 ve %3,23 olarak elde ettiklerini bildirmişlerdir (Sulaiman vd., 2019).

Çizelge 5.9’da genel olarak biyokütle gazlaştırılması sonucunda elde edilen H₂ verimleri gösterilmektedir.

Çizelge 5.9. Literatürdeki bazı biyokütle gazlaştırılması sonucundaki H₂ verimleri

Hammadde	Katalizör	Yöntem	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	H ₂ verimi	Kaynakça
Çay atığı	%20 Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Hava	850	15	6,26 mol/kg biyokütle	(Esen, 2016)
	%20 K ₂ CO ₃	Hava + Buhar	850	15	48,76 mol/kg biyokütle	
Ayçekirdeği küspesi	%20 K ₂ CO ₃	Hava	750	15	5,45 mol/kg biyokütle	(Kanatlı, 2019)
Tütün atığı	%40 Na ₂ CO ₃	Hava	850	15	5,70 mol/kg biyokütle	(Karadeniz, 2019)
Palm çekirdeği kabuğu	Bentonit	Hava	750	120	%35 H ₂	(Hamidi, Purnami, ve Juliyono, 2018)
Palmye meyve kabuğu	Bentonit	Hava	550	-	1,90 (H ₂ /CO)	(Aprianti vd., 2021)
Tütün atığı	NiO	Buhar	750	-	34 mol/kg biyokütle	(Yang vd., 2012)
Tütün atığı	%10 K ₂ CO ₃	Buhar	750	-	57,64 mol/kg biyokütle	(Zhang vd., 2019)
Tütün sapı	-	SKSG	500	180	4,65 mol/kg biyokütle	(Yanik vd., 2007)
Tütün sapı	Trona	SKSG	600	120	%42,90 H ₂	(Madenoglu vd., 2012)
Ayçiçek sapı	Trona	SKSG	500	180	9,39 mol/kg biyokütle	(Yanik vd., 2008)
Yulaf kabuğu	Ni-Ce/Al ₂ O ₃	Buhar	650	-	2,60 mol/kg daf pellet	(Abedi ve Dalai, 2019)
Çam talaşı	Fe-Ce/K-Olivin	Buhar	800	150	21,37 mol/kg biyokütle	(Liao, Deng ve Xiao, 2019)

6. BİYOKÜTLE GAZLAŞTIRMA TESİSLERİ İLE İLGİLİ YAPILMIŞ FİZİBİLİTE ÇALIŞMALARI

Upadhyay ve çalışma arkadaşları tarafından kuzeybatı Ontario’da seçilen üç farklı Ignace, Nipigon ve Kenora ilçesinde kurulabilecek biyokütle gazlaştırma teknolojisi, entegre gazlaştırma kombine çevrimi (aynı anda buhar ve gaz türbinleri yoluyla güç üretimi) kullanılarak elektrik üretiminin ekonomik fizibilitesini ve maliyet etkinliğini araştırmışlardır. Dikkate alınan başlıca değişkenler, hasat ve işleme maliyetleri, biyokütle besleme stoğunun teslimi ve depolanması için lojistik maliyetler, ölçeklere göre enerji santralinin sermaye maliyetleri, işletme ve bakım maliyetleri, işçilik maliyetleri, sermaye finansman maliyetleri ve diğer düzenleyici maliyetlerdir. Farklı orman yönetim birimlerinden biyokütle besleme stoğu tedarik tarafını paylaşdırmak için uzaklık sınıfı matrisini tahmin etmek için coğrafi bilgi sistemi analizi yapılmıştır. 50 MW ölçeğinde MW/saat güç üretimi başına toplam maliyet 61,89 CAD ile 63,79 CAD arasında değişmektedir. Ignace tesisi, tüm kapasite aralığı için birim başına en düşük lojistik maliyetine sahiptir. Nipigon ve Kenora nispeten daha yüksek biyokütle arz etmektedir. Bu nedenle, tesisin konumunun uygunluğu, biyokütle gazlaştırma santrallerini işletmek için toplam maliyet üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Üretim sistemindeki ölçek ekonomisi nedeniyle, santral kapasitesi arttıkça (tesis kapasitelerine göre dönüşüm verimlerinin artmasıyla birlikte) elektrik üretiminin birim başına toplam maliyeti önemli ölçüde azalmıştır. Bununla birlikte, Kenora, Nipigon ve Ignace lokasyonlarında enerji santrali kapasitesinin sırasıyla 60 MW, 70 MW ve 80 MW’a çıkarılması, mevcut biyokütle besleme stoğundaki kısıtlamalar nedeniyle uygun olmayan bir çözüm olduğunu bildirmişlerdir (Upadhyay vd., 2012).

Frigo ve çalışma arkadaşları, kâğıt mendil üretimi için buhar türbini ve biyokütle gazlaştırmalı bir kojenerasyon tesisinin fizibilite çalışması gerçekleştirmişlerdir. Hindistan, Afrika ve Güneydoğu Asya gibi tipik olarak doğal gaz dağıtım şebekesine bağlı olmayan uzak bölgelerde, kâğıt mendil üretimi şu anda bir Yankee silindiri ve geleneksel kazanlarda üretilen doymuş buharla ısıtılan iki sıcak hava davlumbazı kullanılarak gerçekleştirilmektedir. 160-180 °C civarında orta sıcaklıktaki kurutma havası ile düşük seviyelerde kurutulmuş kâğıt üretimi sağlanmaktadır. Yapılan çalışmada, yüksek kurutma sıcaklıklarına (yaklaşık 500 °C) ulaşmak için gaz davlumbazlarında yakıt olarak kullanılacak sentez gazının üretimi için bir ahşap biyokütle sabit yataklı aşağı yönlü gazlaştırma tesisi kullanmanın teknik ve ekonomik fizibilitesini değerlendirmeyi

amaçlamışlardır. Aynı zamanda, buhar ve elektrik üretimi için biyokütle ile çalışan bir kojenerasyon tesisinin uygulanma olasılığını da değerlendirmişlerdir, böylece kâğıt fabrikasının tüm elektrik ve termal ihtiyaçlarını karşılayacağını belirtmişlerdir. Sonuç olarak, yaklaşık 80 t/gün kâğıt üretimine sahip bir kâğıt fabrikası için, yaklaşık 1,95 MWt termal çıktıya ve 0.86 t/saat kuru biyokütle tüketimine sahip iki gazlaştırma reaktörünün gerekli olduğunu göstermektedir. Buhar sistemi için, kâğıt fabrikasının ihtiyaçlarını karşılamak için gereken net elektrik gücü, 4.72 t/saat nemli biyokütle tüketimi ve %23,9 net verimlilik ile yaklaşık 3100 kW'dır (Frigo, Gabbrielli, ve Linari, 2018).

Pattanayak ve çalışma arkadaşları, Kuzey Hindistan'da enerji üretimi için biyokütle gazlaştırmasının tekno-ekonomik olarak analizini incelemişlerdir. Farklı sistemler karşılaştırılarak en ekonomik proses bulunmaya çalışılmış ve %100 üretici gaz motoru veya çift yakıtlı motora bağlı aşağı akışlı gazlaştırıcının ekonomik açıdan en iyi seçenek olabileceği belirlenmiştir. 500 kW ve 1000 kW kapasiteli %100 üretici gaz motoruna bağlı aşağı akışlı gazlaştırıcı kullanıldığında, seviyelendirilmiş birim elektrik maliyeti (LUCE) 0,05 \$/kWh gibi daha düşük bir değer olduğunu bildirmişlerdir. Birim sermaye maliyeti ve ilk sermaye maliyeti, %100 üretici gazı (HPG) biyokütle gazlaştırıcı ve iki yakıtlı (DF) biyokütle gazlaştırıcı motor bazlı biyokütle gazlaştırma güç projesi ve eşdeğer kapasiteye sahip DG seti ile karşılaştırılmıştır. DG set tabanlı güç üretim sisteminin diğer sisteme göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. HPG ve DF sistemleri, güç üretim sisteminin her kapasitesi için daha düşük LUCE değerlerine sahiptir. Ancak sürekli artan fosil yakıt fiyatları nedeniyle DF sistemi uzun vadede önerilmemektedir. HPG ve DF sistemlerinin 500 kW ve 1000 kW sermaye maliyetleri daha fazla farklılık göstermektedir. Ancak 500 kW'lık HPG ve DF sistemlerinin LUCE (seviyelendirilmiş birim elektrik maliyeti) 1000 kW'tan düşüktür. Bu nedenle, merkezi olmayan 500 kW, ekonomik açıdan en iyisidir (Pattanayak vd., 2021).

Gökarp ve çalışma arkadaşları tarafından 5 MWe hurda lastik granül gazlaştırma tesisi için tekno-ekonomik fizibilite analizini incelemişlerdir. Elektrik üretimi, atık ısı geri kazanım seçeneği ile gaz motorlarına dayanmaktadır. En iyi termokimyasal seçeneğin, gazlaştırma maddesi olarak önceden ısıtılmış hava ve buhar karışımı kullanılarak gazlaştırma olduğunu ve en iyi gazlaştırma teknolojisinin dolaşımli akışkan yatak teknolojisi olduğunu bildirmişlerdir. Çalışma, Türkiye'de yaygın olan düzenleyici ve finansal koşullar altında, projenin hem teknik hem de ekonomik olarak uygulanabilir

olduğunu göstermektedir. Türkiye’deki mevcut ve gelecek ömrünü tamamlamış lastik hacimleri bize, yılda yaklaşık 30,000 ton granül hurda lastikle beslenen 10 MWe kapasiteli bir santral kurulumunun tedarik riski taşımadığını belirtmişlerdir. Lastik üreticilerinin ve ilgili kuruluşu LASDER’in enerji geri kazanımında hurda lastik kullanımını desteklemesi şartıyla kurulu kapasite kademeli olarak 30 MWe’e çıkarılacağını bildirmişlerdir. 30 MWe kurulu güce ulaşmak için yıllık hurda lastik tonajının (granül formunda 90,000 ton) yaklaşık %60’ının ömrünü tamamlamış lastiklerin gazlaştırılmasına ayrılması gerekmektedir (Gökalp vd., 2019).

Naqvi ve çalışma arkadaşları, sabit enerji üretiminde kullanım için tarımsal-endüstriyel atıklar gazlaştırmanın (AIRG) potansiyeli hakkında bilgi oluşturmuşlardır. Ekonomik uygulanabilirliği değerlendirmek için net bugünkü değer (NPV), seviyelendirilmiş elektrik maliyeti (LCOE) ve işletme maliyetleri vb. gibi temel performans göstergelerini incelemişlerdir. Pakistan’ın Pencap eyaletinin Raiwind bölgesinde bulunan büyük tekstil endüstrisi seçilmiştir. Kapasite faktörünün etkisi ve varyasyonları, seviyelendirilmiş elektrik maliyeti ile birlikte incelenmiştir. Gazlaştırıcıya hammadde olarak tarımsal atıklar, Güney Asya’da bol miktarda bulunan pirinç kabuğudur. Ayrıca devlet sübvansiyonlarının doğalgaz üzerindeki etkisi de çalışma kapsamındadır. Tarımsal-endüstriyel atık gazlaştırma sisteminin, fırın yağına (FO) veya gaz bazlı sabit enerji santrallerine (CPP’ler) potansiyel bir alternatif olduğu bulunmuştur. Atık bazlı gazlaştırma sisteminin sonuçları, elektrik maliyetini yoğun saatlerde ulusal şebeke elektriği ile karşılaştırırken büyük bir potansiyel anlamına gelmektedir. Sonuç olarak, hammadde olarak pirinç kabuğunu kullanan gazlaştırma sisteminin, yeni sabit enerji santrallerinde (CPP’ler) elektrik üretimi için fırın yağı veya doğal gaz bazlı elektrik santrallerinden daha uygun bir seçenek olduğu sonucuna varmışlardır. İncelenen gazlaştırma sisteminin net bugünkü değeri, yüksek oranda pirinç kabuğu maliyetlerine ve kapasite faktörüne bağlı olan 35,98 milyon \$ ile 111,83 milyon \$ arasında değişmektedir, Pirinç kabuğu bazlı gazlaştırma sisteminin seviyelendirilmiş elektrik maliyeti (LCOE), büyük ölçüde pirinç kabuğu maliyetine ve kapasite faktörüne bağlı olan 0,097 \$/kWh ile 0,12 \$/kWh arasında değiştiğini bildirmişlerdir (Naqvi vd., 2021).

Huang ve çalışma arkadaşları, Çin’de buğday/mısır samanı gazlaştırma yoluyla dağıtılmış enerji santrallerinin tekno-ekonomik fizibilitesi araştırılmış ve santrallerin ekonomik performansını tahmin etmek için temel bir indirgenmiş nakit akışı analizi

kullanılarak bir ekonomik model oluşturmışlardır. Temel değişkenlerin (ölçek, hammadde maliyeti, elektrik fiyatları ve çalışma süresi vb.) ekonomik performans üzerindeki etkileri analiz edildi ve sonuçlar, tesis ekonomik performansı üzerinde en etkili parametrelerin tesis ölçeği ve saman maliyeti olduğunu göstermiştir. 5 MWe kapasiteli bir tesisin, dağıtılmış güç üretimi için tarımsal saman gazlaştırması için en uygun seçenek olabileceği, elektrik maliyetinin 0,402 CNY/kWh ve SO₂, NO_x ve toz emisyonunun sırasıyla 2,5, 2,0 ve 0,038 g/kWh olduğu tahmin edilmektedir. Tesisin net bugünkü değeri (NPV) ve yıllık ortalama yatırım getirisi (ROI) sırasıyla 85,9 milyon CNY ve %49,7'dir. Saman BGPG tesisi, düşük işletme hızı (5000–6000 sa/y), yüksek hammadde maliyeti (300–500 CNY/ton'un altında) ve düşük elektrik fiyatı (0,5 CNY/kWh) ile mükemmel bir pazar rekabet gücü gösterebileceğini bildirmişlerdir. Sürdürülebilirlik analizinin yardımıyla, saman BGPG, COE açısından CFP (0,4 CNY/kWh) ile karşılaştırılabilir, ancak aynı zamanda güçlü bir sürdürülebilirlik sunar. Saman BGPG'nin kirletici emisyonu ve yenilenebilirliğinin açıkça CFP'den üstün olduğu tahmin edilmektedir (Huang vd., 2019).

7. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde deneysel çalışmalarda kullanılan materyaller, kimyasallar, cihazlar ve yöntemler hakkında bilgi verilmektedir.

7.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Materyal, Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Bu bölümde kullanılan materyaller, kimyasallar ve cihazlar hakkında detaylı bilgiler verilmektedir.

7.1.1. Materyaller

Materyal olarak ayçekirdeği küspesi, çay atığı ve tütün atığı karışım olarak kullanılmıştır. Ayçekirdeği küspesi ayçiçek yağ fabrikasından, çay atığı Çaykur fabrikasından ve tütün atığı da tütün fabrikasından temin edilmiştir.

Katalizör sentezinde destek malzemesi olarak kullanılan bentonit ve kaolen killeri ticari olarak sağlanmıştır.

7.1.2. Kimyasallar

Kullanılan kimyasalların adı, formülü, saflık (%) ve markaları Çizelge 7.1’de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Kullanılan kimyasalların adı, formülü, saflık (%) ve markaları

Kimyasal adı	Formülü	Saflık (%)	Marka
Nikel (II) nitrat hekza hidrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97	Sigma-Aldrich
Diklorometan (DCM)	CH_2Cl_2		Merck
Yüksek saflıkta kuru hava	$\text{N}_2 + \text{O}_2$	99,99	Habaş
Azot	N_2	99,99	Habaş
Hidrojen+Azot gaz karışımı	$\text{H}_2 + \text{N}_2$	20 H_2	Habaş
Hidroklorik asit	HCl	37	Merck

7.1.3. Cihazlar

Kullanılan cihazların marka ve modelleri Çizelge 7.2’de verilmiştir.

Çizelge 7.2. *Deneyisel çalışmalarda kullanılan cihazların marka ve modelleri*

Cihaz	Marka	Modeli
Hassas Terazı	Mettler Toledo	ME204
Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı	Heidolph	MR 3001 K.
Etüv	Ecocell	
Split Tüp Fırın	MTI Corporation	OTF 1200X
Tüp Fırın	Protherm	PTF 12/150/450
Yukarı Akışlı Borusal Reaktör Ünitesi (850°C, 50 bar)	Hedef mühendislik	Özel tasarım
Yüksek Basınç Yüksek Sıcaklık Reaktörü (500°C, 5000 psi)	Parr Instrument	4853
Sürekli Beslemeli Reaktör Sistemi	Özel Tasarım	
Mikro Gaz Kromatografisi (µ-GC)	SRA Instruments	T-3000
XRD cihazı	Rigaku	Rint 2200
XRF spektroskopisi	Rigaku	ZSX Primus
TGA analiz cihazı	Netzsch	STA 6000
FT-IR spektroskopisi	Thermo Scientific	Nicolet IS10
Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi (GC-MS)	Agilent Technologies	7820A GC 5977B MSD
BET analiz cihazı	Micromeritics	ASAP 2020
SEM analiz cihazı	ZEISS	SUPRA 50 VP
Elementel analiz cihazı	Perkin Elmer	Series II CHNS/O Analyzer 2400

7.2. Yöntem

Bu bölümde biyokütle karışımının karakterizasyonu, katalizör sentezi ve karakterizasyonu, biyokütle karışımının sentezlenen katalizörler varlığında doğrudan gazlaştırılması, sıvılaştırılması ve elde edilen sıvı ürünün buhar reformingi ile gaz ürün elde edilmesine ait yöntemler verilmektedir.

7.2.1. Biyokütle karışımının karakterizasyonu

Biyokütle karışımının kompozisyonunu belirlemek için elementel analiz, nem, kül, ekstraktif, hemiselüloz, lignin ve selüloz miktar tayini yapılmıştır. Termal davranışını gözlemek için azot ve hava ortamında TG analizi ve fonksiyonel gruplarını belirlemek FT-IR analizi yapılmıştır.

7.2.1.1. Nem tayini

Biyokütle karışımı 105 °C’de 24 saat bekletilmiştir daha sonra desikatörde oda sıcaklığına getirilmiştir. Sabit tartıma gelen karışımın tartımı yapılmıştır.

7.2.1.2. Kül tayini

Krozeler 600 °C’de kül fırınında 24 saat bekletilmiştir ve 24 saatin sonunda alınan krozeler desikatörde soğutulmuştur. Önceden 105 °C’deki etüvde 24 saat kurutulan biyokütle karışımı tartılmıştır ve krozeler konulup tartımı alınmıştır. 900 °C’de 24 saat kül fırınında bekleyen krozeler desikatörde oda sıcaklığına soğutulup tekrar tartımları alınmıştır (Esen, 2016). Kül miktarı eşitlik 7.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W_o (\%) = \frac{Z - X}{Y - X} \times 100 \quad (7.1)$$

Burada, X boş krozenin kütlesini, Y dolu krozenin kütlesini ve Z 900 °C sonunda sabit tartıma getirilen krozelerin kütlesini göstermektedir.

7.2.1.3. Ekstraktif madde miktarının belirlenmesi

Önceden 105°C'deki etüvde 24 saat kurutulmuş biyokütle karışımı hacimce 2/1 oranında benzen/etanol karışımı kullanılarak 3 saat boyunca Soxhlet aparatı kullanılarak ekstraksiyon yapılmıştır. İşlem sonunda karışım çeker ocakta bekletilmiştir ve daha sonra 105 °C sıcaklıkta karışım sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Desikatörde oda sıcaklığına soğutulan karışımın tartımı alınmıştır (Esen, 2016). Ekstraktif madde miktarı eşitlik 7.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W_1 (\%) = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \times 100 \quad (7.2)$$

Burada, G_0 önceden etüvde kurutulmuş biyokütle karışımını ve G_1 işlem sonunda etüvde kurutulup sabit tartıma gelen karışımı ifade etmektedir.

7.1.2.4. Hemiselüloz miktarının belirlenmesi

Ekstraktif madde miktarı tayininden elde edilen numune 20 g/L olarak hazırlanan 150 mL NaOH çözeltisi ile balonda 3,5 saat kaynatılmıştır. Soğuyan karışım nötr (pH=7) olana kadar distile su ile yıkanmıştır. 105 °C'deki etüvde sabit tartıma kadar kurutulup desikatörde oda sıcaklığına gelince tartımı alınmıştır (Esen, 2016). Hemiselüloz miktarı eşitlik 7.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W_2(\%) = \frac{G_2 - G_1}{G_0} \times 100 \quad (7.3)$$

Burada, G_2 işlem sonunda etüvde kurutulup sabit tartıma gelen karışımı ifade etmektedir.

7.1.2.5. Lignin miktarının belirlenmesi

Ekstraktif madde miktarı tayininden elde edilen numuneden 1 g alınıp etüvde kurutulmuştur. Kuruyan numune desikatörde soğutulup tartımı alınmıştır. Tartımı alınan numune 30 mL %72'lik H_2SO_4 ile karıştırılıp 8-14 °C sıcaklıkta 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra 300 mL su eklenerek seyreltilmiş ve 1 saat boyunca kaynatılmıştır. Soğuyan karışım nötr olana kadar saf su ile yıkanmıştır daha sonra etüvde sabit tartıma gelene

kadar kurutulup tartımı alınmıştır. Lignin miktarı eşitlik 7.4 kullanılarak hesaplanmıştır (Esen, 2016).

$$W_3 (\%) = \frac{G_4 - (1 - \frac{W_1}{100})}{G_3} \times 100 \quad (7.4)$$

Burada, G_3 ekstraktif madde miktarı tayininden 1 g alınıp kurutulan numuneyi ve G_4 işlem sonunda etüvde kurutulup sabit tartıma gelen karşımı ifade etmektedir.

7.1.2.6. Selüloz miktarının belirlenmesi

Selüloz miktarı eşitlik 7.5 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W_4 (\%) = 100 - (W_0 + W_1 + W_2 + W_3) \quad (7.5)$$

7.2.2. Destek materyale uygulanan ön işlemler

Katalizör sentezinde kullanılan bentonit ve kaolen destek materyalleri 3 farklı şekilde kullanılmıştır. Bunlar,

- Doğal
- Ön kalsinasyon
- Asit ile yıkama

Ön kalsinasyon işlemleri 400 °C’de 2 saat boyunca kuru hava ortamında gerçekleştirilmiştir.

Asit ile yıkama işlemi bentonit destek materyaline uygulanmıştır. Bentonit, hazırlanmış olan 0,5M HCl asit çözeltisine eklenir. 80 °C sıcaklıkta 350 d/dk hızında 3 saat boyunca karıştırılır. Elde edilen karışım filtre edilir ve katı fazı ayrılır. Distile su ile pH değeri nötr olana kadar yıkanır ve kurutulur (Dewangga ve Purnomo, 2019).

7.2.3. Katalizör sentezi

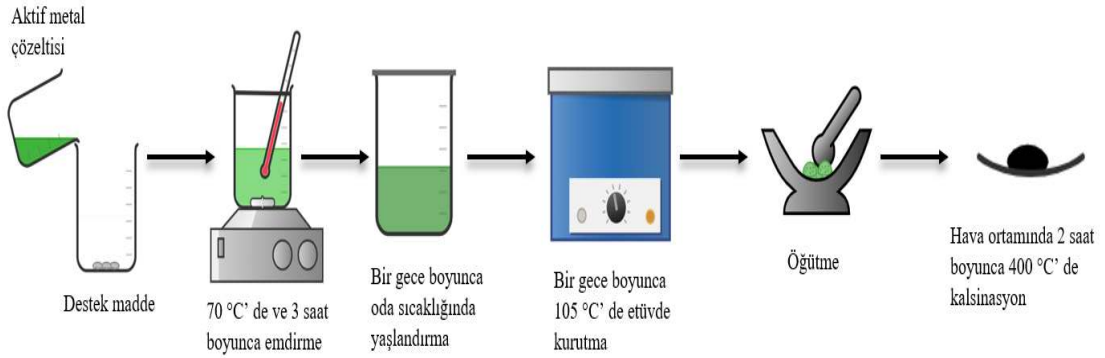
Gazlaştırma, sıvılaştırma ve buhar reformingi işlemleri katalitik ortamda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda kullanılmak üzere Ni miktarının etkisini belirlemek için farklı yükleme oranlarında, ön kalsinasyon işleminin etkisini gözlemlemek için ön

kalsine ederek, asit ile yıkamanın etkisi için asit ile yıkayarak ve herhangi bir işlem uygulamadan doğal hali ile kullanılarak bentonit ve kaolen destek materyallerinden, farklı kalsinasyon sıcaklıklarında ve sürelerinde katalizörler sentezlenmiştir.

7.2.3.1. Emdirme yöntemi ile katalizör sentezi

Farklı destek malzemeleri olan bentonit ve kaolen killeri emdirme yöntemi ile Nikel metali yüklenmiştir. Nikel (II) nitrat heksahidrat $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ metal tuzu kullanılarak kütlece %10-30 oranlarında yüklenmiştir.

Kütlece 5/1 (saf su/katalizör) oranda gerekli tartımlar yapılarak metal tuzu saf su içerisinde çözündürülür ve manyetik karıştırıcıda 70 °C sıcaklıkta 3 saat boyunca emdirilmiştir. Bir gece oda sıcaklığında çeker ocakta yaşlandırıldıktan sonra 105 °C’de bir gün kurutulmuştur. Kuruyan katalizörün parçacık boyutu küçültülmüştür. Katalizörler ve destek malzemeleri 400 veya 700 °C sıcaklıklarda 2 veya 3 saat boyunca 300 mL/dk hava akışı kullanılarak kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Uygulanan farklı sıcaklık ve süre kalsinasyon parametreleri Çizelge 7.3’te belirtilmiştir. Şekil 7.1’de emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin şematik olarak sentez basamakları gösterilmiştir.



Şekil 7.1. Emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin şematik olarak sentez basamakları

Çizelge 7.3’te sentezlenen katalizörler ve katalizörlere uygulanan farklı parametreler verilmiştir.

Çizelge 7.3. Sentezlenen katalizörler ve parametreleri

Katalizör	Metal Miktarı (%)	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Kalsinasyon Süresi (saat)
10Ni/Bent	10	400	2
20Ni/Bent	20	400	2
30Ni/Bent	30	400	2
30Ni/Bent*	30	700	2
30Ni/Bent**	30	400	3
30Ni/K-Bent	30	400	2
30Ni/A-Bent	30	400	2
10Ni/Kao	10	400	2
20Ni/Kao	20	400	2
30Ni/Kao	30	400	2
30Ni/Kao*	30	700	2
30Ni/K-Kao	30	400	2

*700 °C'de kalsine edilen

**3 saat kalsine edilen

7.2.3. Katalizör karakterizasyon teknikleri

Bu bölümde biyokütle karışımına, destek malzemesine ve kalsine edilmiş katalizörlere uygulanan karakterizasyon tekniklerinin koşulları hakkında bilgi verilmektedir. Çizelge 7.4'te destek malzemelerine ve kalsine edilen katalizörlere uygulanan karakterizasyon teknikleri verilmiştir.

Çizelge 7.4. Destek malzemeleri ve kalsine edilen katalizörlere uygulanan karakterizasyon teknikleri

Katalizör Adı	XRF	XRD	TGA	FT-IR	SEM	BET
Bent	+	+	+	+	-	+
K-Bent	+	+	+	+	-	+
A-Ben	+	+	+	+	-	-
10Ni/Bent	+	+	+	+	-	+
20Ni/Bent	+	+	+	+	-	+
30Ni/Bent	+	+	+	+	-	-
30Ni/A-Bent	+	+	+	+	-	-
30Ni/Bent*	+	+	+	+	-	-
30Ni/Bent**	+	+	+	+	-	-
30Ni/K-Bent	+	+	+	+	+	+
Kao	+	+	+	+	+	+
K-Kao	+	+	+	+	+	+
10Ni/K-Kao	+	+	+	+	-	+
20Ni/K-Kao	+	+	+	+	-	+
30Ni/K-Kao	+	+	+	+	+	+
30Ni/Kao*	+	+	+	+	+	+
30Ni/K-Kao	+	+	+	+	+	+

*700 °C kalsine edilen

**3 saat kalsine edilen

7.2.2.1. TG analizi

Destek malzemelerin ve sentezlenen katalizörlerin termal davranışlarını gözlemlemek için TG analizi 30-850 °C sıcaklığı aralığında 10 °C/dk ısıtma hızı ile N₂ ortamında gerçekleştirilmiştir.

7.2.2.3. FT-IR analizi

Destek malzemelerin ve sentezlenen katalizörlerin fonksiyonel gruplarını belirlemek için ATR aparatına sahip FT-IR cihazı kullanılarak $650-4000\text{ cm}^{-1}$ tarama aralığında 4 cm^{-1} çözünürlükle gerçekleştirilmiştir.

7.2.2.4. XRD analizi

Destek malzemelerin ve sentezlenen katalizörlerin minerallerinin tanımlanması için $2\theta=5-85^\circ$ aralığında $0,04^\circ$ tarama açısında ve $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızında analizler yapılmıştır. X-ışını kaynağı olarak Cu-K α radyasyonu kullanılarak 40 kV voltaj ve 30 mA akım çalışma koşullarında gerçekleştirilmiştir.

7.2.2.5. XRF analizi

Destek malzemelerin ve sentezlenen katalizörlerin kütlece kimyasal bileşenlerinin tanımlanması için XRF analizi yapılmıştır.

7.2.2.6. BET analizi

Destek malzemelerinin ve bazı sentezlenen katalizörlerin yüzey özellikleri, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyonlu bir BET cihazı ile gerçekleştirilmiştir ve $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 12 saat boyunca degaz işlemine tabii tutulmuştur.

7.2.2.7. SEM analizi

Destek malzemelerinin ve bazı sentezlenen katalizörlerin morfolojileri ve kimyasal bileşimleri, SEM cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

7.2.3. Aktivite Testleri

Sentezlenen katalizörlerin aktivitelerine gazlaştırma, sıvılaştırma ve sıvı ürün buhar reformingi yöntemi ile araştırılmıştır. Bu bölümde kullanılan yöntemlerin detaylı açıklamaları verilmiştir.

7.2.3.1. Biyokütle karışımının gazlaştırılması

Sabit yataklı yukarı akışlı 90 cm uzunluğuna ve 1 cm iç çapına sahip borusal reaktör kullanılmıştır. Paslanmaz çelikten yapılmış olan reaktör ısı yalıtımını sağlamak için kullanılan seramik bir silindire sahiptir. Oluşan gaz ürün, gaz-sıvı ayırıcından geçerek içerisindeki yoğuşabilen maddeler yoğuşturulmakta ve ayırıcın altında bulunan sıvı toplama haznesinde birikmiştir. Gaz-sıvı ayırıcından geçen gaz ürün ise iki farklı filtreden geçerek gaz torbasında toplanmıştır. Bu iki filtrenin ilkinde katı giderimi ve ikinci filtrede de nem giderimi gerçekleştirilmiştir. Gazlaştırma gazı olarak yüksek saflıkta hava kullanılmıştır ve hava akışı bir akış ölçer yardımı ile kontrol edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve süresi kontrolör ile ayarlanmıştır. Reaktör sistemi Şekil 7.2’de gösterilmektedir.



Şekil 7.2. Yukarı akışlı gazlaştırma sistemi

Her deneyde üç farklı biyokütleden eşit miktarlarda alınıp iyice karıştırılmıştır. Biyokütle karışımı 3 g olarak kullanılmıştır ve katalizörün tartımları alınarak reaktöre konmadan öncesinde iyice karıştırılmıştır. Reaktör sabit yataklı olması için her iki ucuna destekler yerleştirilmiştir. Reaktör hazırlandıktan sonra seramik silindir içine geçirilip sisteme bağlanmıştır. Yüksek saflıktaki kuru hava reaktörün alt kısmından beslenmiştir. Gerekli tüm bağlantıları yapıldıktan sonra reaksiyon sıcaklığı ve süresi kontrolörden ayarlanmıştır. μ -GC yardımıyla elde edilen gaz ürünün bileşimi belirlenmiştir. Katı ve

sıvı ürün Diklorometan (DCM) kullanarak toplanmıştır. Katı ürün filtre edilir ve 105 °C’de kurutulup tartımı alınmıştır. Sıvı ürün içerisinde bulunan DCM döner buharlaştırıcıda geri kazanılmış ve elde edilen katranın tartımı alınmıştır. Çizelge 7.5’te deneylerdeki çalışma parametreleri verilmektedir.

Çizelge 7.5. Gazlaştırma deneylerindeki çalışma parametreleri

Parametreler	Çalışma koşulları	Sabit koşullar
Sıcaklık (°C)	650, 700, 750, 800, 850	15 dk, 3 L/sa hava akışı, katalizörsüz
Süre (dk)	15, 30	750 °C, 3 L/sa hava akışı, katalizörsüz
Katalizör çeşidi	Kalsine bentonit, Bentonit destekli katalizörler, Kalsine kaolen Kaolen destekli katalizörler	650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava akışı ve %20 katalizör

Gaz ürün karışımındaki bileşenlerin verimlerinin hesaplanması

Gazlaştırma sonunda elde edilen gaz ürün karışımı içerisinde kuru hava beslendiği için azot bulunmaktadır. Gaz ürünlerinin gerçek verimlerini hesaplamak için içerisindeki azot hacminin çıkarılması gerekmektedir.

$$V_1 = V_0 - (v_{\text{hava}} \times t \times 0,79) \quad (7.6)$$

Burada V_1 : gaz ürün karışımının hacmi (L), V_0 : deney sonunda elde edilen gaz ürün+azot hacmi (L), v_{hava} : sisteme beslenen hava akış hızını (L/sa) ve t : gazlaştırma süresini (sa) göstermektedir.

$$\text{Gaz ürün bileşen verimi } \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right) = \frac{P \times V_1}{R \times T \times m} \times x_i \quad (7.7)$$

7.7 eşitliğinde gösterildiği üzere P : ortam basıncı (1 atm), R : ideal gaz sabiti (0,08205 L×atm×mol⁻¹×K⁻¹), T : ortam sıcaklığı (293 K), m : çalışmalarda kullanılan biyokütle miktarı (kg) ve x_i : gaz bileşenin mol kesrini göstermektedir.

Hidrojen seçiciliğinin hesaplanması

Katalizörlerin hidrojen seçiciliği eşitlik 7.8 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$S(H_2) = \frac{nH_2}{\sum nH_2} \times 100 \quad (7.8)$$

Burada $S(H_2)$: hidrojen seçiciliğini, nH_2 : gaz ürünündeki hidrojen mol miktarı, $\sum nH_2$: gaz ürünündeki toplam hidrojen mol miktarını göstermektedir.

7.2.3.2. Biyokütle karışımından iki kademeli olarak gaz ürün eldesi

Bu bölümde biyokütle karışımı iki farklı işleme tabi tutularak hidrojen zengin gaz üretilmiştir. Başlangıçta sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen sıvı üründen buhar reformingi yöntemi ile gaz ürün elde edilmiştir.

Sıvılaştırma

Sıvılaştırma deneylerinde yüksek sıcaklık-yüksek basınç reaktör sistemi kullanılmıştır. Sistem 500 mL kapasiteli paslanmaz çelik reaktör haznesi, ısıtma sistemi, gaz-sıvı ayırıcı, karıştırma sistemi ve kontrolörden oluşmaktadır (Şekil 7.3).



Şekil 7.3. Yüksek basınç yüksek sıcaklık kesikli reaktör sistemi

Biyokütle karışımı ve saf su reaktöre eklenerek kapatılır. Reaktörün içerisi azot gazı ile 5 dk boyunca süpürüldükten sonra çıkış vanası kapatılır ve reaktör içerisi 2 bar olduktan sonra giriş vanası da kapatılmıştır. Reaktör sisteme yerleştirilmiştir. Karıştırıcı ve ısı çift bağlantıları takılmıştır. Sıcaklık ve karıştırıcının dönme hızı kontrolörden ayarlanarak reaksiyon başlatılmıştır. Sıvılaştırma sırasında bir miktar gaz ürün oluştuğundan gaz-sıvı ayırıcıda gaz ve sıvı ürün ayrıldıktan sonra gazın kompozisyonu μ -GC belirlenmiştir. Reaktör içerisinde kalan katı ve sıvı ürün filtre edilerek ayrılmış ve 105 °C’de kurutulup tartımı alınmıştır. Filtre edildikten sonra elde edilen sıvı ürün miktarları tartılarak belirlenmiştir. Sıvılaştırma işleminde 350 °C, 60 dk, %10 katalizör sabit koşullarda katalizör tipinin (katalizörsüz, K-Bent, 30Ni/K-Bent, K-Kao ve 30Ni/K-Kao) etkisi incelenmiştir.

Gaz ürün karışımındaki bileşenlerin verimlerinin hesaplanması

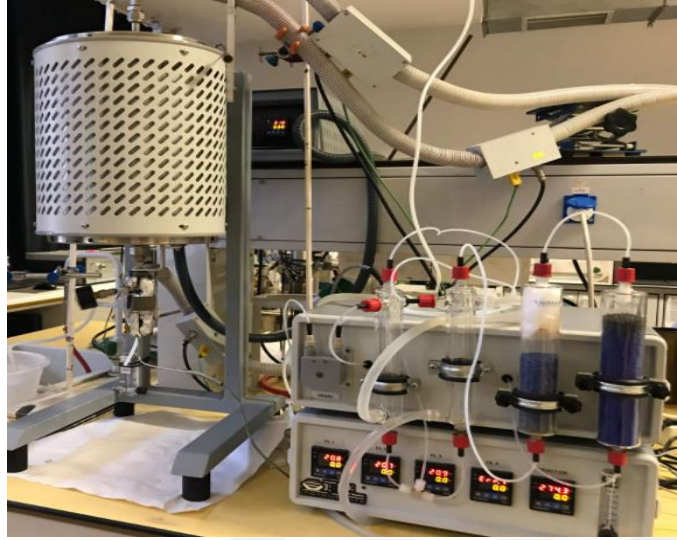
Deneysel çalışmalardan önce reaktörün içerisinde 2 barda azot beslendiği için elde edilen gaz ürün içerisinde azot gazı bulunmaktadır. Gaz ürünlerinin gerçek verimlerini hesaplamak için içerisindeki azot gazı hacminin çıkarılması gerekmektedir. Elde edilen gaz ürün karışımındaki bileşenlerin verimi aşağıdaki 7.9 eşitliği kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\text{Gaz ürün bileşen verimi } \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right) = \frac{(P \times V_0) - (P_a \times V_r)}{R \times T \times m} \times x_i \quad (7.9)$$

Burada P : ortam basıncını (1 atm), V_0 : deney sonunda elde edilen gaz ürün hacmi (L), P_a : azot basıncı (1,97384653 atm), V_r : reaktör hacmi (0,4 L), R : ideal gaz sabiti (0,08205 L×atm×mol⁻¹×K⁻¹), T : ortam sıcaklığı (293 K), m : çalışmalarda kullanılan biyokütle miktarı (kg) ve x_i : bileşenin mol kesrini göstermektedir.

Sıvı ürün buhar reformingi

Sıvı ürünün buhar reformingi özel tasarım sürekli akışlı reaktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan borusal reaktör paslanmaz çelikten yapılmıştır ve 45 cm uzunluğuna, 1 cm iç çapına sahiptir. Sistemde iki adet peristaltik pompa, 3 adet ısıtmalı hat, 2 adet su soğutmalı sıvı-gaz ayırıcı ve 2 adet filtre bulunmaktadır. Filtreler katı parçacıkları ve nemi uzaklaştırmak için cam yünü ve silika jel içermektedir. Reaktör sistemi Şekil 7.4’te gösterilmektedir.



Şekil 7.4. Sürekli beslemeli reaktör sistemi

Deneysel çalışmalarda azot gazı kullanılmıştır ve her çalışmada 0,1 L/dk akış hızında beslenmiştir. Katalitik deneysel çalışmalarda indirgenen 0,5 g katalizör 2 mL olana dek silisyum karbür eklenmiştir ve eklendikten sonra silisyum karbür miktarı da tartılmıştır. Sabit yatak olması için katalizör yatağı, kuvars yün ile desteklenmiştir. Gaz ürün kompozisyonu μ -GC ile analiz edilmiştir. Reaksiyon sonunda sıvı ve silisyum karbür ile karıştırılan katalizörlerin tartımı yapılmıştır. Çizelge 7.6’da buhar reformingi deneylerindeki çalışma parametreleri gösterilmektedir.

Çizelge 7.6. Sıvı ürünün buhar reformingindeki çalışma parametreleri

Sıvı Ürün	Katalizör	Sıcaklık (°C)	Sabit koşullar
30Ni/K-Bent katalizörlü sıvılaştırma ürünü	Katalizörsüz	600, 650, 700, 750, 800, 850	0,1 L/dk azot 0,12 mL/dk sıvı ürün 0,96 mL/dk su buharı
K-Bent katalizörlü sıvılaştırma ürünü	Katalizörsüz	600, 650, 700, 750, 800, 850	0,1 L/dk azot 0,12 mL/dk sıvı ürün 0,96 mL/dk su buharı
30Ni/K-Bent katalizörlü sıvılaştırma ürünü	30Ni/K-Bent	600, 650, 700, 750, 800, 850	0,1 L/dk azot 0,12 mL/dk sıvı ürün 0,96 mL/dk su buharı 0,5 g katalizör

Gaz ürün veriminin hesaplanması

Deneyisel çalışmalar sonucunda elde edilen gaz ürün verimini hesaplamak için sürükleyici gaz olarak kullanılan azot gazının hacminin hesaplanarak gaz ürün hacminden çıkarılması gerekmektedir.

$$V_1 = V_0 - (v_a \times t) \quad (7.10)$$

Burada V_1 : azot çıkartılınca elde edilen gaz hacmini (L) göstermektedir. V_0 : gaz ürün hacmi (L), v_a : azot akış hızını (L/sa) ve t : deney süresini (sa) göstermektedir.

$$\text{Gaz ürün bileşen verimi } \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right) = \frac{P \times V_1}{R \times T \times m} \times x_i \quad (7.11)$$

Eşitlik 7.11’de gösterildiği üzere P : ortam basıncı (1 atm), R : ideal gaz sabiti ($0,08205 \text{ L} \times \text{atm} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$), T : ortam sıcaklığı (293 K), m : sıvı ürünün kütlesi (kg) ve x_i bileşenin mol kesrini göstermektedir.

Hidrojen seçiciliğinin hesaplanması

Hidrojen seçiciliği eşitlik 7.8 kullanılarak hesaplanmıştır.

7.2.4. Gaz ürünlerin üst ısı değerinin belirlenmesi

Gaz ürünlerin ısı değerleri Çizelge 7.7’den yararlanarak hesaplanmıştır (Felder, Rousseau, ve Bullard, 2020).

Çizelge 7.7. Bileşiklerin üst ısı değerleri

Bileşik	Isıl değeri (kJ/mol)
Hidrojen	285,84
Metan	890,36
Karbonmonoksit	282,99
Karbondioksit	0
Etan	1559,90
Etilen	1410,99
Propan	2204,00
Propilen	2058,40

7.2.5. Ürünlerin analizi

Bu bölümde gaz, katı ve sıvı ürünlerinin analiz koşulları hakkında bilgi verilmiştir.

7.2.5.1. Gaz ürün analizi

Gaz ürün kompozisyonu SRA Instruments marka T-3000 model Mikro Gaz Kromatografisi (μ -GC) cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Çizelge 7.8’de μ -GC analiz koşulları verilmiştir.

Çizelge 7.8. μ -GC analiz koşulları

Kolon	MS5A	PPQ
Enjeksiyon sıcaklığı (°C)	90	90
Kolon sıcaklığı (°C)	90	70
Kolon basıncı (psi)	28	30
Enjeksiyon süresi (ms)	0	20
Analiz süresi (sn)	180	180
Taşıyıcı gaz	Ar	He
Tanımlanan gazlar	H ₂ , CH ₄ , CO	CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈

7.2.5.2. Kullanılmış katalizörlerin analizi

Çalışmalar sonucunda elde edilen ve 105 °C’de kurutulan katı ürünler XRD cihazı kullanılarak ve en iyi koşulda elde edilen katı ürün de elementel analiz cihazı kullanılarak analiz edilmiştir.

7.2.5.3. Sıvı ürün analizi

Gazlaştırma sonucunda elde edile sıvı ürün Agilent marka 7820A model Gaz kromatografisi (GC) ve 5973 model kütle spektrometresi (MS) cihazı ile

gerçekleştirilmiştir. Diklorometan kullanılarak seyreltilen sıvı ürünün içeriği HP-5ms model kolon (30 m x 0,32 mm ID x 0,25 µm film kalınlığı) kullanılarak yapılmıştır. GC-MS'in analiz koşulları Çizelge 7.9'da verilmiştir.

Çizelge 7.9. GC-MS analiz koşulları

Cihaz	HP 6890 Gaz Kromatografisi/ HP 5973 Kütle Spektrometresi
Kolon	HP-5ms (30 m x 0,32 mm ID x 0,25 µm film kalınlığı)
Dedektör	HP 5973 Kütle dedektörü
Taşıyıcı gaz	Helyum
Taşıyıcı gaz akış hızı (mL/dk)	1
Enjeksiyon sıcaklığı (°C)	280
Dedektör sıcaklığı (°C)	280
Kolon sıcaklık programı	40 °C-3 dk, 5°C/dk ile 280 °C- 8 dk
Enjeksiyon hacmi (µL)	1
Kütle aralığı (m/z)	35-450

8. SONUÇLAR

8.1. Biyokütle Karışımının Karakterizasyon Sonuçları

Bu bölümde ayçekirdeği küspesi, çay atığı ve tütün atıklarından eşit miktarlarda karıştırılarak elde edilen biyokütle karışımının karakterizasyonu verilmektedir.

8.1.1. Elementel analiz

Biyokütle karışımının elementel analiz sonucu Çizelge 8.1’de verilmektedir.

Çizelge 8.1. *Biyokütle karışımının elementel analiz sonuçları*

Elementel	C	H	N	O*
% (a/a)	41,73	5,55	3,53	49,19

*Farktan hesaplanmıştır.

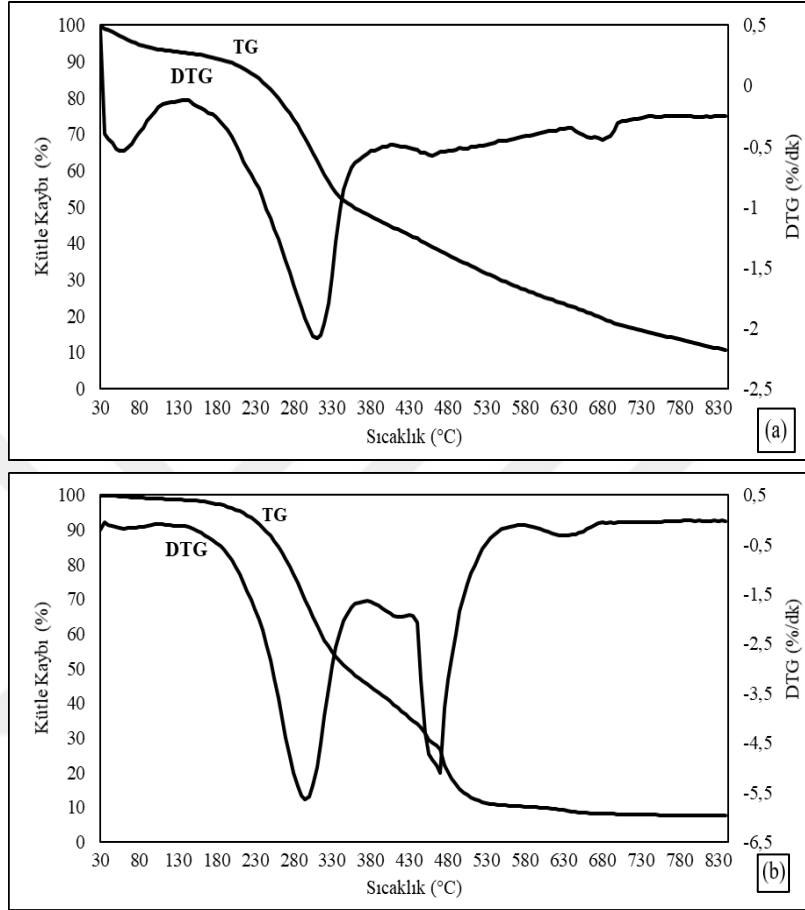
Biyokütle karışımının empirik formülü ($\text{CH}_{1,59}\text{O}_{0,89}\text{N}_{0,07}$)_n olarak elde edilmiştir. Molekül ağırlığı 28,83 g/mol’dür. Çizelge 8.2’de biyokütle karışımının kısa analizi ve litertatüden hesaplanan karışım için değerler gösterilmektedir. Literatüre göre çay atığı, tütün atığı ve ayçekirdeği küspesi karışım olarak hesaplandığında hemiselüloz ve selüloz değerlerinde farklılık olması beklenen bir durumdur karışım için literatür değerleri uygundur (Camargo ve Sene, 2014; Dhyanı ve Bhaskar, 2018; Taşar ve Özer, 2020).

Çizelge 8.2. *Biyokütle karışımının kısa analizi*

Kısa analiz	(%)	Literatür değerlerleri (%)
Nem	7,12	6,70
Kül	9,32	8,56
Hemiselüloz	53,05	42,17
Selüloz	10,61	24,05
Lignin	18,94	21,04
Ekstraktif	8,08	13,62

8.1.2. Biyokütle karışımının TG analizi sonucu

Biyokütle karışımının TG ve DTG eğrileri Şekil 8.1’de gösterilmektedir.



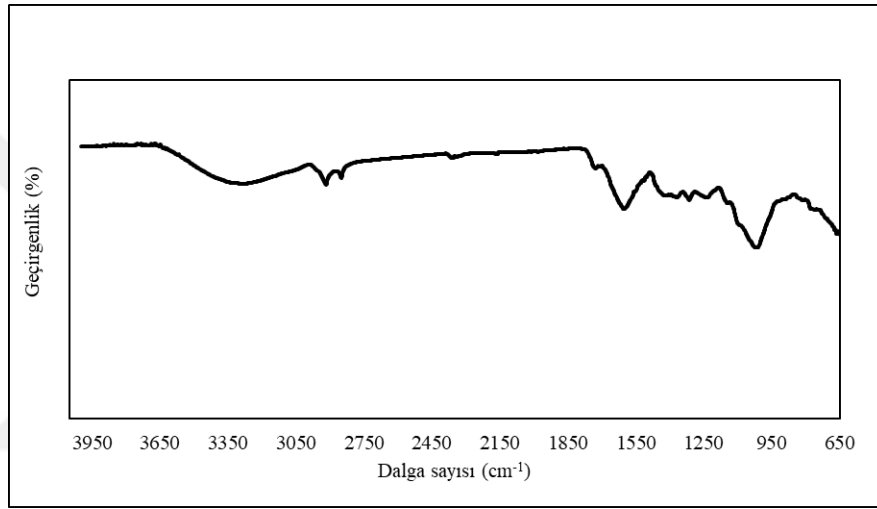
Şekil 8.1. Biyokütle karışımının a) azot ortamında, b) hava ortamında elde edilen TG ve DTG eğrileri

Şekil 8.1(a)’ ya göre ilk kütle kaybı yaklaşık 75-150 °C’de gözlemlenmektedir. Bunun sebebi biyokütleden ilk olarak nemin ve hafif uçucu bileşenlerin uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. 318 °C’de keskin bir pik oluşmuştur. Literatüre gör hemiselüloz termal bozunması 200 °C ile 320 °C arasında, selüloz ve ligninin ayrışması ise yaklaşık 320-420 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Lignin, hemiselüloz ve selüloza kıyasla daha kararlı olduğu için daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya uğrar (Burhenne vd., 2013; El-Sayed ve Mostafa, 2014; Parascanu vd., 2017). Biyokütle karışımının katı kalıntısı 850 °C’de yaklaşık %10 elde edilir. Şekil 8.1(b) hava ortamında gerçekleştirilen analiz sonucunda elde edilen termogramları göstermektedir. DTG eğrilerinde oluşan şiddetli pikler incelendiğinde 650 °C sıcaklıktan sonra

biyokütledaki bozulmanın neredeyse sabitlendiği 650 °C sıcaklıktan 850 °C sıcaklığa arttırıldığında gerçekleşen kütle kaybı %1'dir. Biyokütlenin termal bozunma davranışı gazlaştırma çalışmalarında uygulanacak sıcaklıklar hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bu verilere bağlı olarak gazlaştırma deneylerinde sabit tutulan sıcaklık 650 °C olmuştur.

8.1.3. Biyokütle karışımının FT-IR sonucu

Biyokütle karışımının FT-IR spektrumu Şekilde 8.2'de gösterilmektedir.



Şekil 8.2. Biyokütle karışımının FT-IR spektrumu

Şekil 8.2'de alkenler, esterler, aromatikler, ketonlar ve alkoller gibi biyokütle karışımında bulunan çeşitli fonksiyonel grupları gösterilmektedir. Selüloz ve lignindeki O-H bağı gerilim titreşimi 3600 cm^{-1} ve 3000 cm^{-1} aralığında gerçekleşmektedir. 3000 cm^{-1} ve 2700 cm^{-1} arasındaki bölgedeki tepe noktası CH bağı gerilim titreşimi ile ilgilidir. 1650 cm^{-1} dalga boyunda meydana gelen pik hemiselülozdaki karbonil bağı (C=O grupları) ile ilişkilidir. 1440 cm^{-1} ve 1380 cm^{-1} arasındaki bölgede oluşan gerilim, lignin yapısının asimetrik bükülmesinden dolayı meydana gelmektedir. 1250 cm^{-1} dalga boyuna yakın pikler, selüloz biyopolimeri zincirindeki C-O-C bağının varlığıyla ilişkilendirilebilir. Yaklaşık olarak 900 cm^{-1} ve 1100 cm^{-1} bölgesi arasındaki pik yoğunluğu selüloz ve hemiselülozda bulunan C-O-H germe titreşim bağıyla ilgilidir (Parascanu vd., 2017).

8.2. Katalizör Karakterizasyonları

Destek malzemelerinin ve sentezlenen katalizörlere uygulanan XRF, XRD, FT-IR, TGA, BET ve SEM analiz sonuçları hakkında bilgi verilmektedir.

8.2.1. XRF sonuçları

Emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörlerin kütlece (% a/a) kimyasal bileşenleri XRF spektroskopisi ile belirlenmiştir. Bentonit, kalsine bentonit, asitle önışleme tabii tutulmuş bentonit ve farklı oranlarda Ni metaline sahip bentonit destekli katalizörlerin kütlece bileşimleri Çizelge 8.3'te verilmektedir.

Çizelge 8.3. Bentonit ve bentonit destekli katalizörlerin kütlece bileşimleri

Bileşen (% a/a)	Bent	K- Bent	A- Bent	10Ni/ Bent	20Ni/ Bent	30Ni/ Bent	30Ni/ Bent*	30Ni/ Bent**	30Ni/ A-Bent	30Ni/ K-Bent
NiO	-	-	-	13,38	22,61	31,11	35,29	31,05	31,72	34,80
Na ₂ O	0,85	0,85	0,99	0,82	0,72	0,65	0,59	0,63	0,61	0,60
MgO	1,74	1,35	1,15	1,34	1,21	1,01	0,83	0,87	0,80	0,79
Al ₂ O ₃	13,48	12,50	12,40	11,57	10,03	9,83	9,27	9,16	9,11	8,65
SiO ₂	70,72	74,10	74,20	62,31	56,12	48,25	49,28	50,04	49,41	46,93
P ₂ O ₅	0,04	0,03	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
SO ₃	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05	0,04	0,04
K ₂ O	1,37	1,44	1,39	1,20	1,06	0,88	0,57	0,43	0,21	0,09
CaO	2,41	2,95	1,14	1,90	1,82	1,75	1,59	1,79	1,71	1,69
TiO ₂	0,12	0,13	0,12	0,11	0,11	0,10	0,10	0,10	0,10	0,09
Fe ₂ O ₃	1,34	0,72	0,75	1,01	0,65	0,61	0,46	0,49	0,54	0,43
A.Z. ^a	7,86	5,73	7,80	6,27	5,68	5,73	1,95	5,36	5,72	5,49

^aA.Z.: Ateş ziyatı

*700 °C'de kalsine edilen

**3 saat kalsine edilen

Çizelge 8.4'te kaolen, kalsine kaolen ve farklı oranlarda Ni meteline sahip kaolen destekli katalizörlerin kimyasal bileşenleri gösterilmektedir.

Çizelge 8.4. Kaolen ve kaolen destekli katalizörlerin kütlece bileşimleri

Bileşen (%a/a)	Kao	K-Kao	10Ni/ Kao	20Ni/ Kao	30Ni/ Kao	30Ni/ Kao*	30Ni/ K-Kao
NiO	-	-	12,02	23,77	34,87	36,74	35,18
Na ₂ O	0,15	0,14	0,10	0,08	0,06	0,05	0,05
MgO	2,16	2,30	1,05	1,05	0,89	0,87	0,87
Al ₂ O ₃	12,64	12,90	11,26	10,50	7,78	8,19	7,98
SiO ₂	64,92	66,8	57,23	48,29	43,86	42,81	44,04
P ₂ O ₅	0,10	0,10	0,08	0,07	0,07	0,06	0,06
SO ₃	3,31	3,31	3,12	2,63	2,27	1,84	2,03
K ₂ O	1,25	1,25	1,15	0,89	0,83	0,82	0,83
CaO	3,20	3,75	2,61	2,54	2,14	2,08	2,10
TiO ₂	0,28	0,27	0,25	0,24	0,17	0,16	0,17
Fe ₂ O ₃	0,49	0,46	0,35	0,29	0,29	0,29	0,29
A.Z. ^a	11,04	8,72	10,78	9,67	7,87	4,35	6,40

^aA.Z.: Ateş ziyatı

*700 °C'de kalsine edilen

Çizelge 8.3 ve 8.4'te gösterildiği üzere bentonit ve kaolen killeri baskın olarak SiO₂ ve Al₂O₃ bileşenlerine sahiptir. Killer içerdikleri Si/Al oranına göre

tanımlanabilmektedir. (Hakeem, Aberuagba, ve Musa, 2018) Bentonit ve kaolen kıyaslandığında benzer orana sahip oldukları görülmektedir. Bentonit kilinin silika-montmorillonit ile zengin olduğu görülmektedir. Killerdeki kimyasal bileşim ve Si/Al oranı kil yataklarına göre farklılık gösterebilmektedir (Kumar ve Lingfa, 2020).

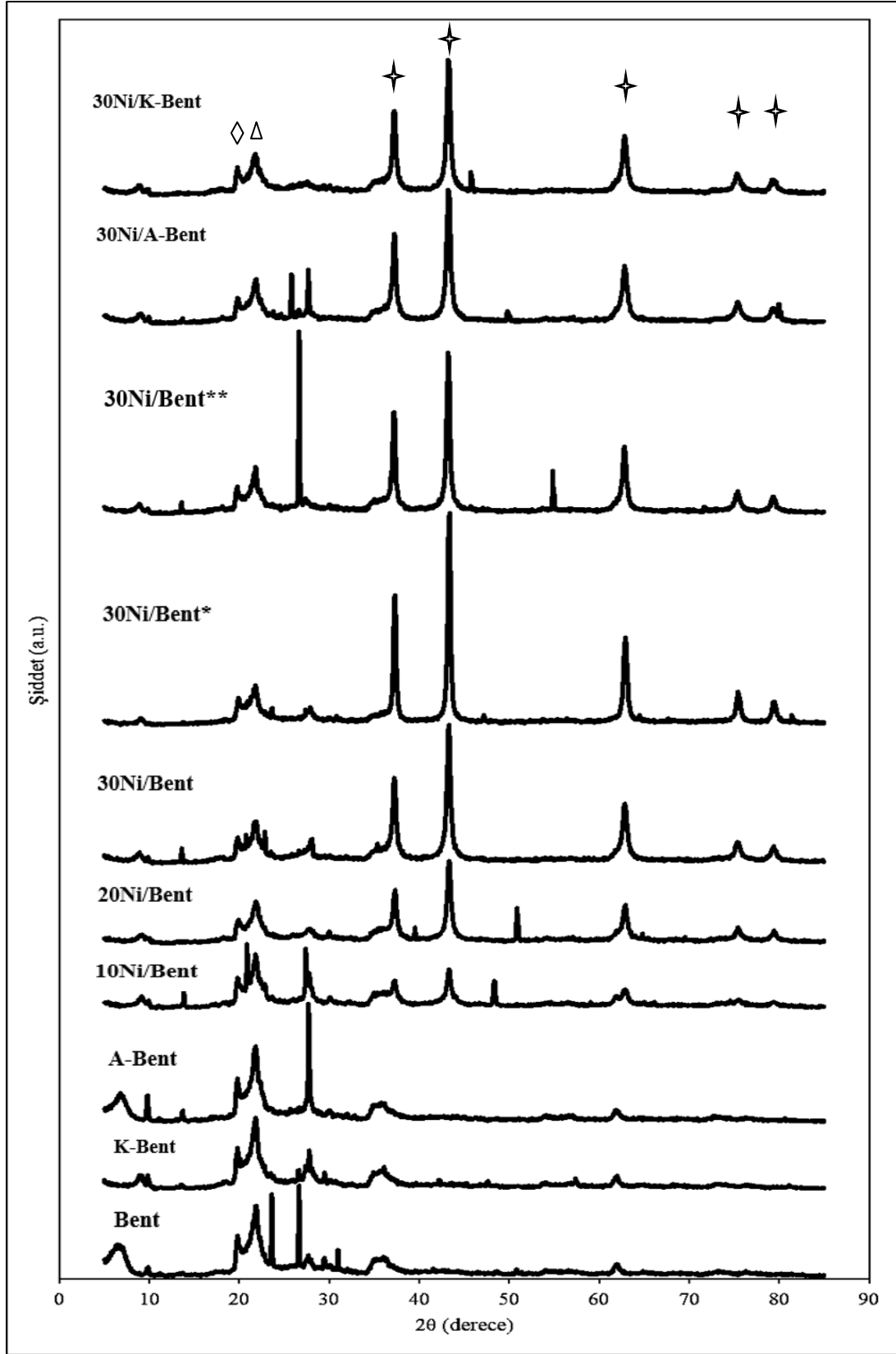
XRF spektroskopisi sonucunda elde edilen verilere göre yüklenmek istenen Ni metalinin hesaplanan miktarlarda başarılı bir şekilde destek malzemelerine yüklendiği görülmektedir. Yükleme oranının, hesaplanan miktardan daha yüksek olmasının sebebi Ni metalinin NiO formunda bulunuyor olmasından kaynaklanmaktadır.

8.2.2. XRD sonuçları

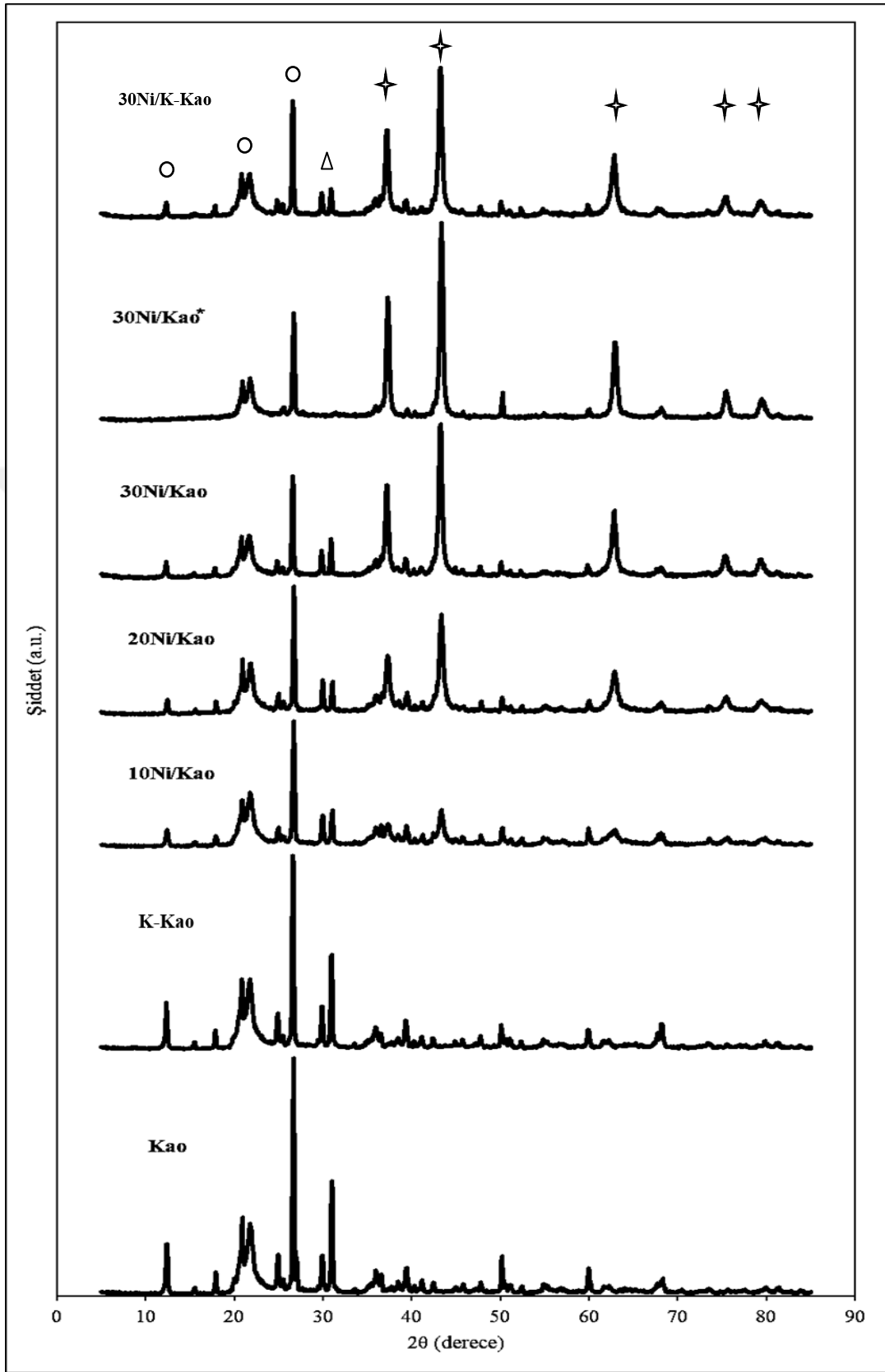
Destek malzemelerinin ve sentezlenen katalizörlerin kristal yapıları XRD analiz ile araştırılmıştır. Bentonit, bentonit destekli sentezlenen katalizörler, kaolen ve kaolen destekli sentezlenen katalizörlerin XRD kırınım desenleri Şekil 8.3 ve 8.4'te gösterilmektedir.

Şekil 8.3'te görüldüğü üzere bentonit temel olarak karakteristik minerali olan montmorillonit minerali ve kuartz pikleri içermektedir. Montmorillonitin karakteristik piklerinin tepe noktaları 2θ ($^{\circ}$) = 19° , 24° , $35-37^{\circ}$, 61° 'de bulunduğu görülmektedir. Diğer bir minerali olan kuartzın karakteristik pikler 2θ ($^{\circ}$) = 21° , 26° , 27° 'de görülmektedir. XRF sonucunda baskın olarak bulunun SiO_2 bileşeninin varlığı da desteklenmektedir. Katalizörlerdeki yüklenen Ni metalinin % miktarı arttıkça montmorillonit mineralinin pik şiddetlerindeki yoğunluğun azaldığı görülmektedir (Zhirong, Uddin, ve Zhanxue, 2011).

Şekil 8.4'te kaolen ve kaolen destekli sentezlenmiş katalizörlerin XRD desenleri gösterilmektedir. XRD sonuçlarına göre, kaolen kilinin başlıca kaolinit ve kuartz mineralleri içerdiği gözlemlenmektedir. Her iki kil de ortak olarak kuartz minerali içermektedir. 2θ ($^{\circ}$) = 27° kaolenin karakteristik pikidir. (Ayodele ve Abdullah, 2019; Zhirong, Uddin, ve Zhanxue, 2011) 2θ = $12,3^{\circ}$, $20-22^{\circ}$ 'deki pikler kaolinit pikidir. NiO karakteristik pikleri her iki XRD deseninde de 2θ = $37,3^{\circ}$, $43,4^{\circ}$ ve $62,9^{\circ}$ 'de bulunduğu gözlemlenmektedir. NiO piklerinin şiddet yoğunluğu, katalizörlerde bulunan artan Ni miktarı ile artmaktadır. Bentonit ve kaolinitin XRD desenlerinin benzer faz ve yapıda olduğu gözlemlenmiştir (Kumar ve Lingfa, 2020).



Şekil 8.3. Bentonit ve bentonit destekli katalizörlerin XRD desenleri
(Montmorillonit:◇, Kuvars:Δ, NiO:✦)



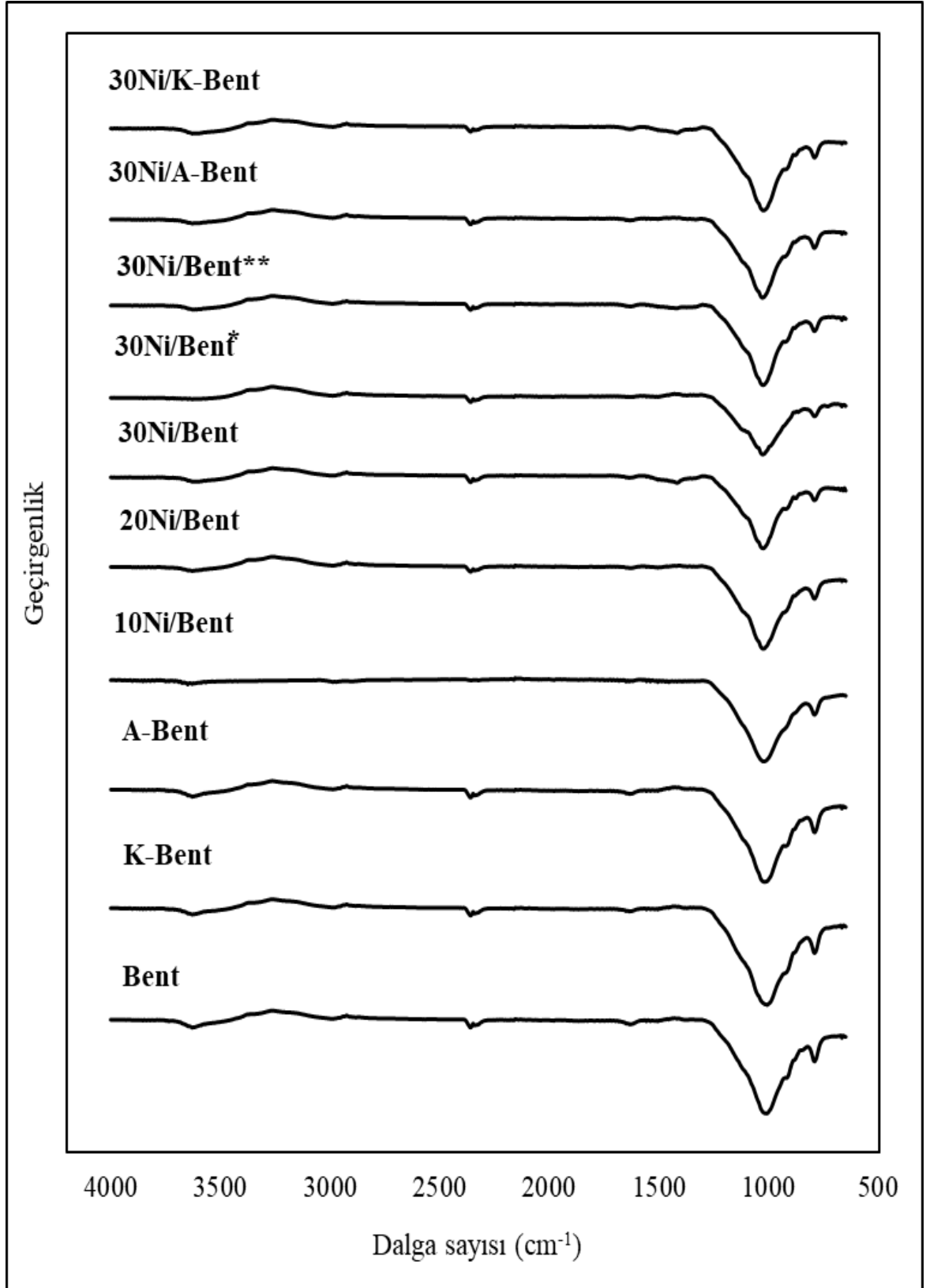
Şekil 8.4. Kaolen ve kaolen destekli katalizörlerin XRD desenleri (Kaolinit: ○, Kuvars: △, NiO: ✦)

8.2.3. FT-IR sonuçları

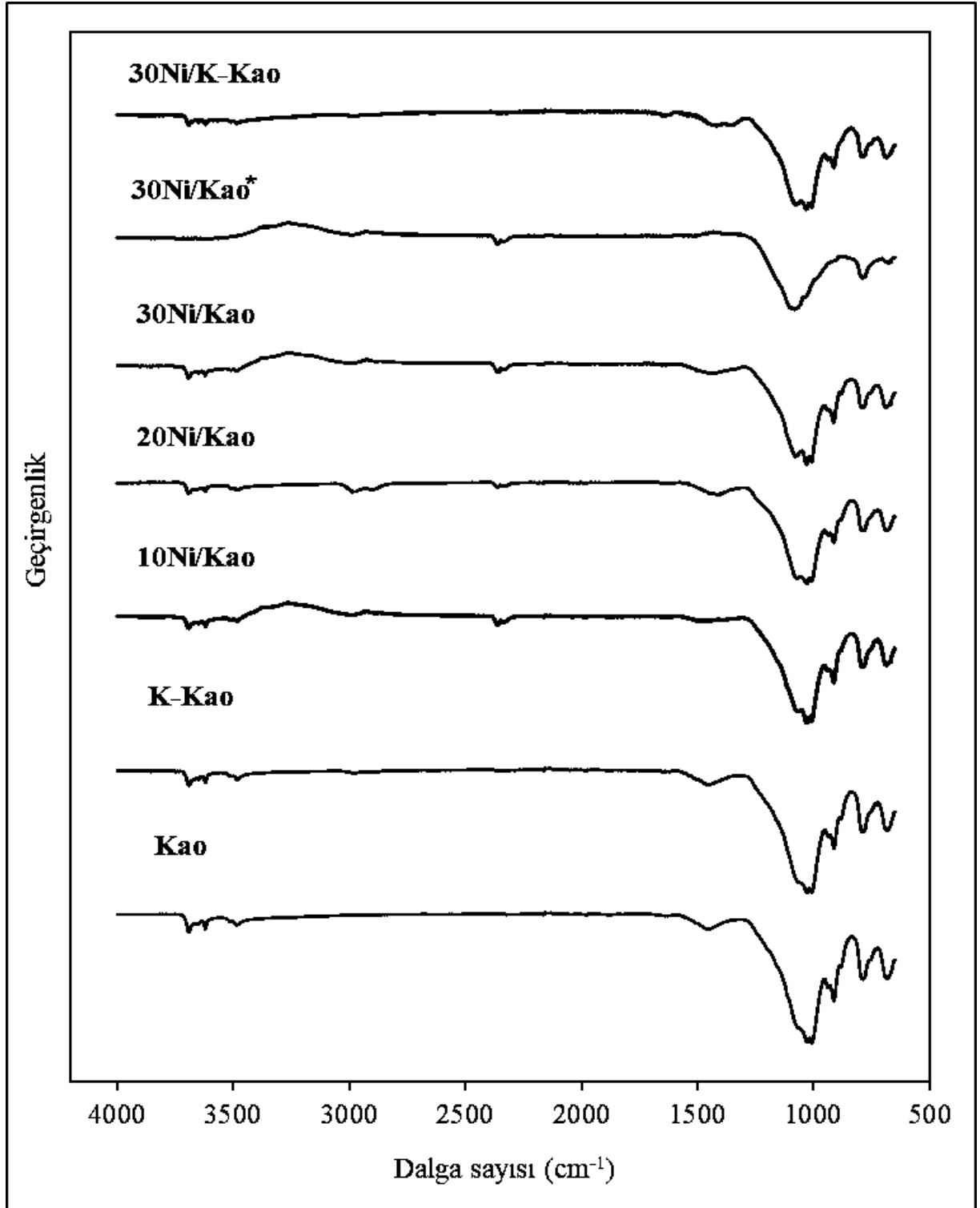
Destek malzemelerin ve sentezlenen katalizörlerin içerdiği fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FT-IR spektroskopisi tekniği kullanılmıştır. Bentonit, bentonit destekli sentezlenen katalizörler, kaolen ve kaolen destekli sentezlenen katalizörlerin FT-IR spektrumları Şekil 8.5 ve 8.6’da gösterilmektedir.

Şekil 8.5’te bentonit ve bentonit destekli sentezlenen katalizörlerin FT-IR spektrumları gösterilmektedir. 914 cm^{-1} ’deki absorpsiyon bandı Al-Al-OH gerilmesini göstermektedir. Si-O eğilme titreşimine karşılık gelen keskin bant $997\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir ve 1002 cm^{-1} ’deki tepe noktası da Si-O germe titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1634 cm^{-1} ve 3402 cm^{-1} tepe noktaları, su moleküllerinin O-H bağlarını göstermektedir. 3650 cm^{-1} ’de meydana gelen bant, bentonit içerisindeki O-H gruplarının gerilim titreşimleri ile gözlenmektedir (Chang vd., 2020; Maged vd., 2020).

Şekil 8.6’da kaolen ve kaolen destekli sentezlenen katalizörlerin FT-IR spektrumları gösterilmektedir. $1006\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ aralığında titreşimler kaolinitteki Si-O gerilimine karşılık gelmektedir. Al-O-Al bükülme titreşimi 911 cm^{-1} ’de gözlemlenmektedir. Bentonit kilinde de görüldüğü üzere, $3620\text{-}3690\text{ cm}^{-1}$ bandı, O-H gerilim titreşimlerine karşılık gelmektedir (Worasith vd., 2011).



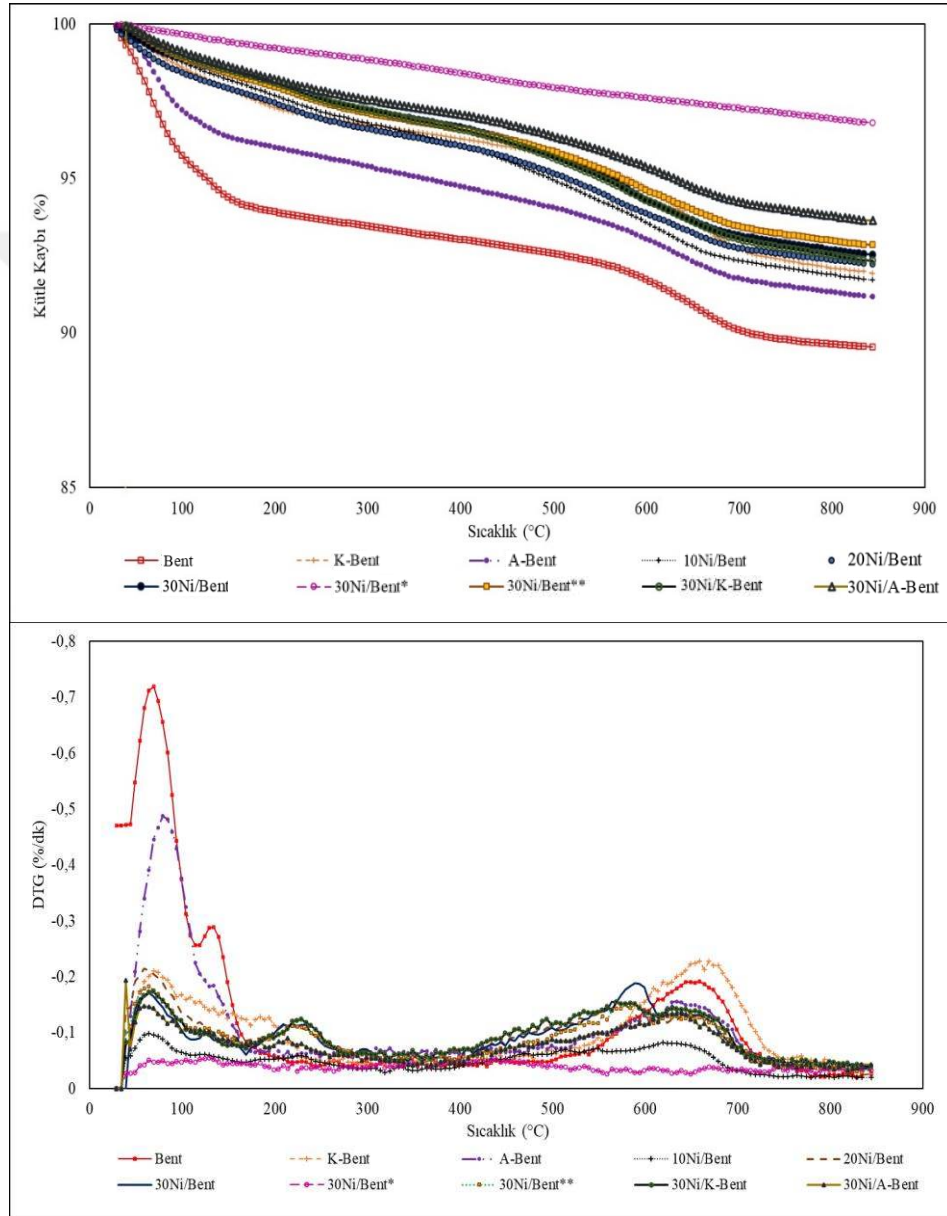
Şekil 8.5. Bentonit ve bentonit destekli katalizörlerin FT-IR spektrumları



Şekil 8.6. Kaolen ve kaolen destekli katalizörlerin FT-IR spektrumları

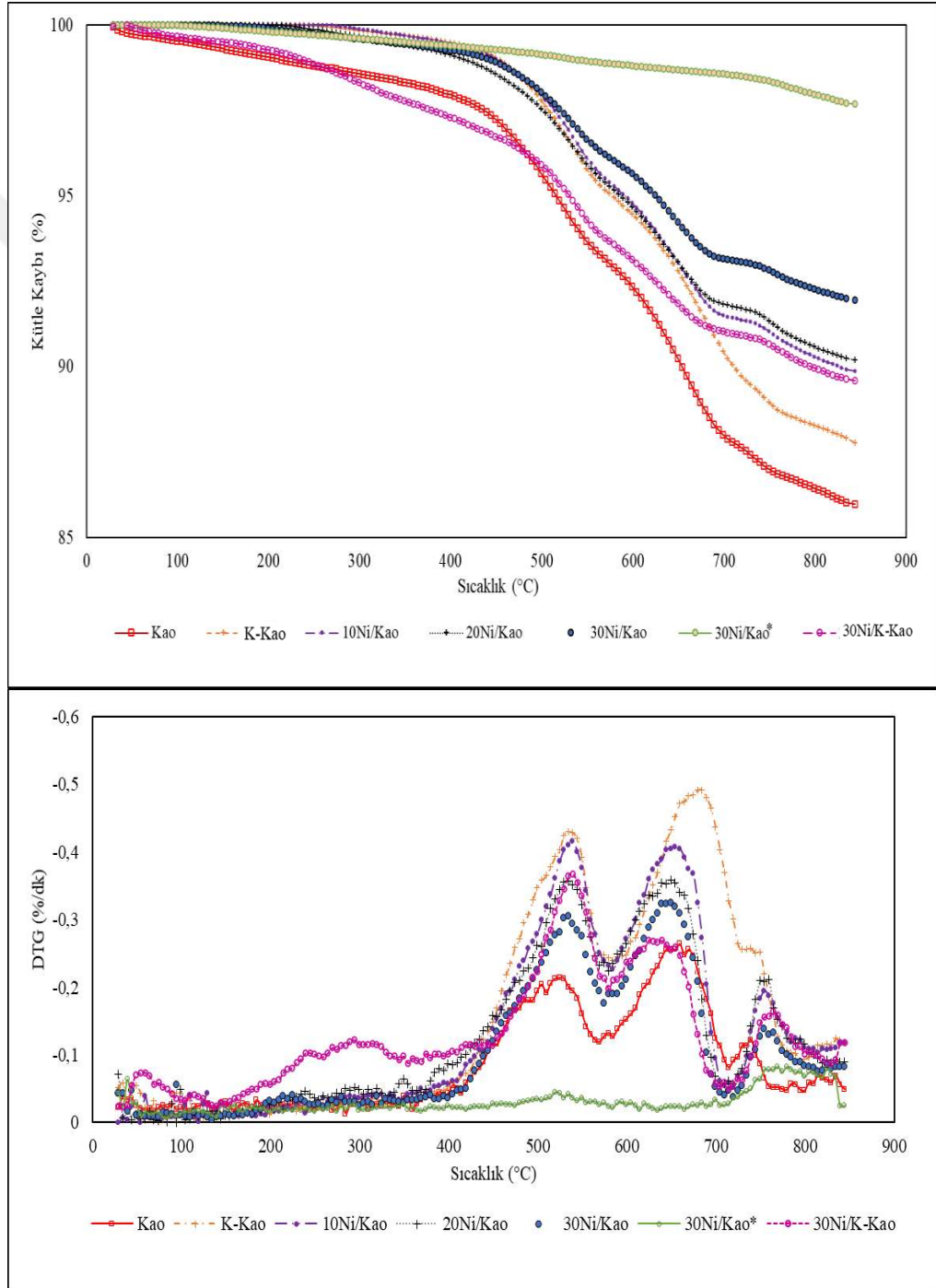
8.2.4. TGA sonuçları

Destek malzemelerin ve sentezlenen katalizörlerin termal davranışlarının belirlenmesi için TGA analizi kullanılmıştır. Bentonit, bentonit destekli sentezlenen katalizörler, kaolen ve kaolen destekli sentezlenen katalizörlerin termogramları Şekil 8.7 ve 8.8’de gösterilmektedir.



Şekil 8.7. Bentonit ve bentonit destekli sentezlenen katalizörlerin TG ve DTG termogramları

Şekil 8.7’de bentonit ve kalsine edilen bentonitin kütlece kayıplarının %10 ve %8 olduğu gösterilmektedir. Bentonit su tutan bir kildir ve en keskin pikler 50 °C ile 150 °C arasında gözlemlenmektedir bunun sebebi suyun buharlaşmasıdır. 550 aralığında 750 °C gerçekleşen ikinci ağırlık kaybı kristal suyun uzaklaştırılmasını göstermektedir (Zhiron, Uddin, ve Zhanxue, 2011).



Şekil 8.8. Kaolen ve kaolen destekli sentezlenen katalizörlerin TG ve DTG termogramları

Şekil 8.8’de kaolen ve kalsine kaolenin TG analizleri sonucunda kütle kayıpları sırasıyla %15 ve %11’dir. Bentonit kili ile kıyaslandığında kaolen kilindeki kayıp daha fazladır, bu durum XRF sonuçlarındaki verilen ateş zayıatlarıyla da doğrulanmaktadır. Bentonit DTG termogramlarına göre kaolende oluşan keskin pikler 450 °C ve 750 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşmiştir. Kaolenin ikinci kütle kaybı, kaolene absorblanan su moleküllerinin ve uçucu bileşenlerin uzaklaştırılmasıyla ilgilidir. Kristal kaolinitin amorf bir yapı olan metakaolene dönüşümü ile de açıklanmaktadır (Aliyu vd., 2017).

Yapılan TG analizleri kalsinasyon sıcaklıkları hakkında bilgiler vermektedir. Kalsinasyon parametresi için seçilen 700 °C analizler sonucunda kütle kaybının devam etmesi sonucu belirlenmiştir. 700 °C’de kalsine edilen 30Ni/Bent* ve 30Ni/Kao* katalizörlerinin termal stabilitelerini arttığı gösterilmektedir.

8.2.5. BET sonuçları

Destek malzemelerinin, bazı bentonit destekli sentezlenen katalizörlerin ve kaolen destekli sentezlenen katalizörlerin yüzey özellikleri hakkında bilgi edinebilmek amacı ile BET analizi kullanılmıştır. BET analizi sonucunda elde edilen yüzey alanı, gözenek çapı ve gözenek hacmi verileri Çizelge 8.5’te verilmektedir.

Bentonitin 86,208 m²/g yüzey alanına, 9,104 nm gözenek çapına ve 0,195 cm³/g gözenek hacmine sahip olduğu görülmektedir. Kaolen 14,638 m²/g yüzey alanına, 22,297 nm gözenek çapına ve 0,062 cm³/g gözenek hacmine sahiptir. Bentonit ve kaolen killerinin yüzey özellikleri kıyaslandığında, bentonit kaolene göre daha yüksek yüzey alanına ve daha düşük gözenek çapına sahiptir. 400 °C’de kalsinasyon işlemi uygulanan bentonitin yüzey alanı 86,208’den 84,562 m²/g’a, kaolenin yüzey alanı ise 14,638’den 12,527 m²/g’a düşmüştür. Gözenek çapı bentonit için 9,104’ten 9,116 nm’ye artarken ve kaolen için 22,297’den 28,824 nm’ye artmıştır. Kaolenin gözenek çapını arttırmak için sıcaklığın etkisi bentonite göre daha etkili olmuştur. Wang ve çalışma arkadaşları kalsinasyon sıcaklığının kaolen üzerindeki etkisini araştırmışlar ve bu çalışma ile benzer bir sonuç bulmuşlardır. Kalsinasyon sıcaklığının aksine gözenek çapının arttığını ve yüzey alanının azaldığını bildirmişlerdir (Wang vd., 2011).

Çizelge 8.5. Destek malzemelerinin ve sentezlenen katalizörlerin BET analiz sonuçları

Katalizör	Yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek çapı (nm)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)
Bent	86,208	9,104	0,195
K-Bent	84,562	9,116	0,195
10Ni/Bent	67,279	8,474	0,125
20Ni/Bent	69,974	9,185	0,119
30Ni/K-Bent	65,506	9,273	0,139
Kao	14,638	22,297	0,062
K-Kao	12,527	28,824	0,057
10Ni/Kao	20,665	19,555	0,059
20Ni/Kao	21,785	19,286	0,054
30Ni/Kao	25,358	14,554	0,052
30Ni/Kao*	14,933	22,967	0,057
30Ni/K-Kao	26,065	11,940	0,051

*700 °C'de kalsine edilen

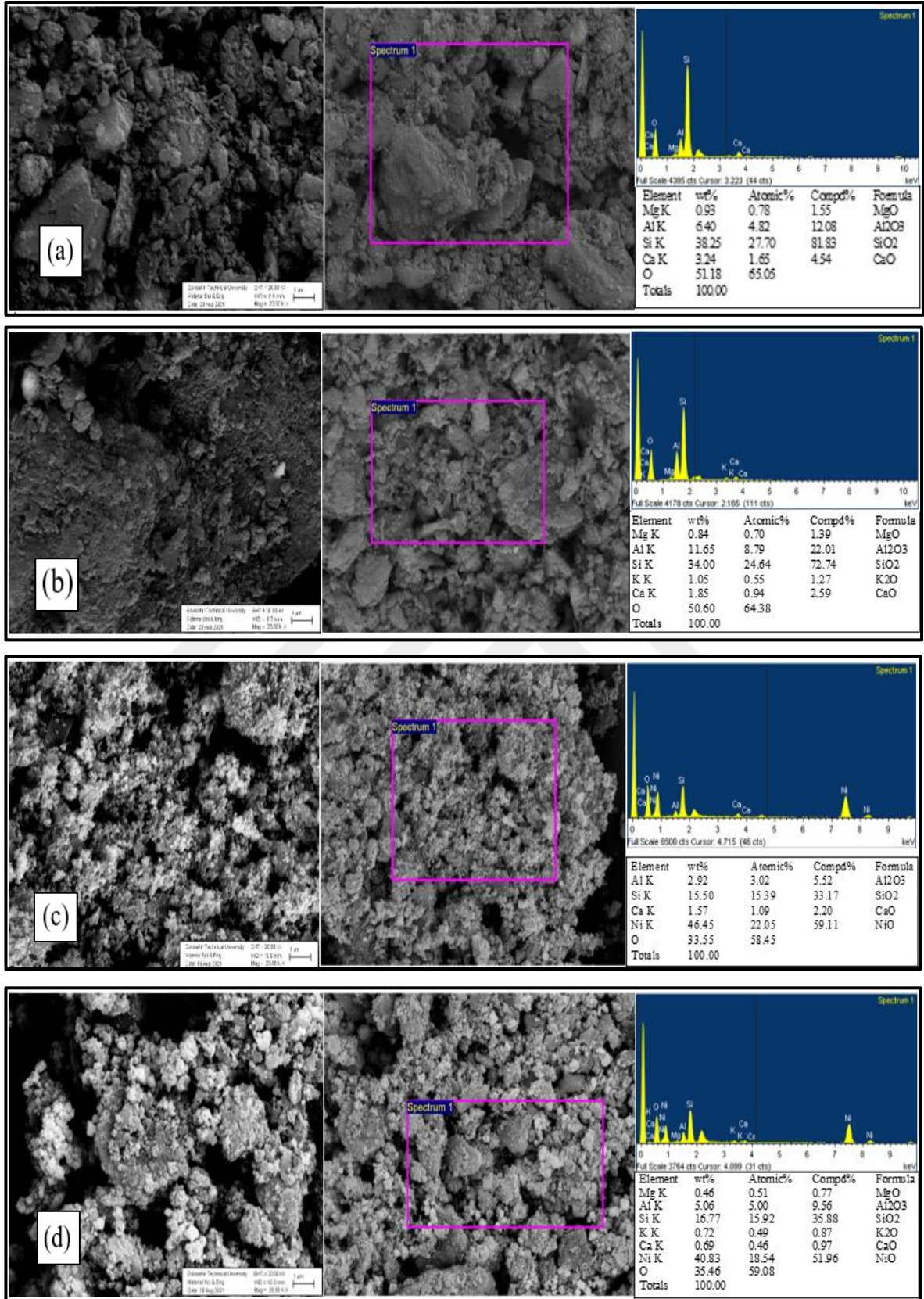
8.2.6. SEM sonuçları

Kaolen, kalsine kaolen, 30Ni/Kao ve 30Ni/K-Kao katalizörlerinin yüzey morfolojileri incelenmek için SEM-EDS analizi yöntemi kullanılmıştır. Şekil 8.9'da yüksek çözünürlükte (20.000x büyütme) fotoğraflanan SEM görüntüleri verilmektedir.

Şekil 8.9'da görüldüğü üzere kaolenin kaolinit minerallerinin karakteristik şekli olan yassı bir şekle sahip olduğu görülmektedir (Worasith vd., 2011). Şekil 8.9(a) ve Şekil 8.9(b) karşılaştırıldığında kalsinasyon işleminin yüzey üzerindeki etkisi görülebilmekte ve daha homojen yapı gözlenmektedir. Kaolen ve kalsine kaolen, Şekil 8.9(a) ve Şekil 8.9(b)'de gösterildiği gibi Ni yüklemesi için yüzey alanı üzerinde uygun boş alanlara

sahiptir. Şekil 8.9(a), Şekil 8.9 (c) ve Şekil 8.9(b), Şekil 8.9(d) ile karşılaştırılan SEM görüntüleri arasındaki fark Ni aktif metal olarak belirtilmiştir.

Analiz edilen numunelerin, kimyasal bileşimleri EDS kullanılarak incelenmiştir. Kaolen kili başlıca O, Si ve Al elementlerine sahip iken, daha az olarak Ca ve Mg elementlerine olduğu gösterilmiştir. 30Ni/Kao ve 30Ni/K-Kao katalizörlerinin NiO içeriklerinin EDS analiz sonuçları sırasıyla %59,11 ve %51,96 olarak elde edilmiştir. Fakat XRF analiz sonuçlarına göre 30Ni/Kao ve 30Ni/K-Kao katalizörlerinin NiO içerikleri %34,87 ve %35,18'dir. Yapılan iki farklı analiz sonuçlarının farklı olduğu gözlemlenmektedir. SEM-EDS analizindeki EDS sonuçları, katalizör yüzeyinde seçilen belirli bir noktaya göre gösterilmektedir. Katalizörlerin kimyasal bileşimi, XRF analizi sonuçlarından biraz farklıdır, çünkü XRF analizinde numunedeki her bir elementin toplam konsantrasyonu olarak veri elde edilirken, SEM-EDS analizinde seçilen bir noktadaki sonuçları göstermesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 8.9. SEM-EDS analiz görüntüleri (a) Kao, (b) K-Kao, (c) 30Ni/Kao, and (d) 30Ni/K-Kao

8.3. Aktivite Test Sonuçları

Bu bölümde gazlaştırma, sıvılaştırma ve sıvı ürün reformingi sonuçları verilmektedir.

8.3.1. Gazlaştırma

Sentezlenen katalizörler, biyokütle karışımı kullanılarak doğrudan gazlaştırma işleminde aktiviteleri araştırılmıştır. Reaksiyon sıcaklığının, süresinin, Ni miktarlarının ve farklı katalizörlerin gaz ürün verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

8.3.1.1. Sıcaklığının etkisi

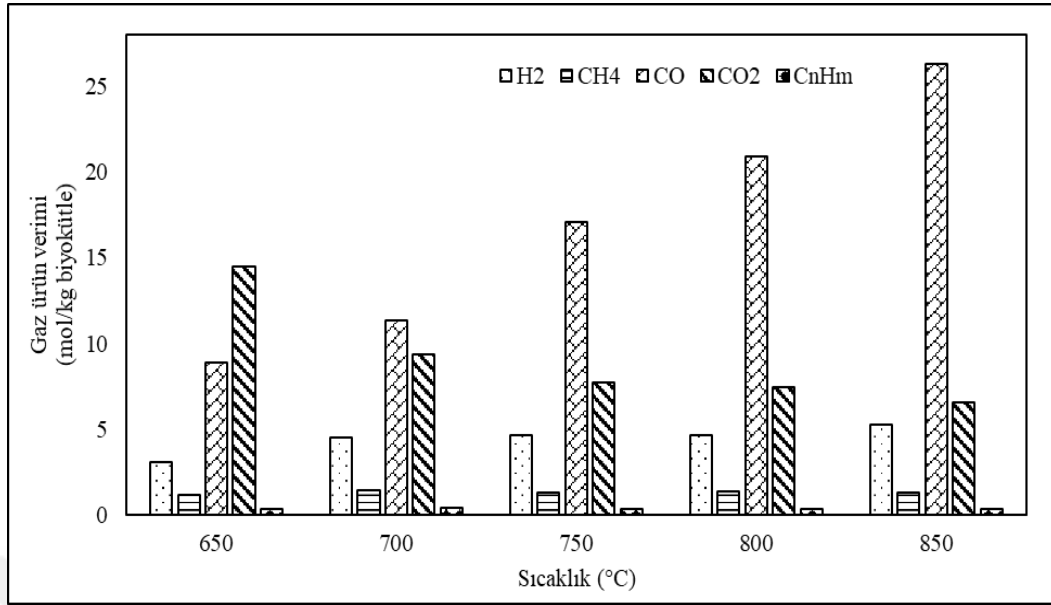
Sıcaklığının etkisi, 15 dk reaksiyon süresinde, katalizörsüz ve 3 L/sa hava akışı ortamında araştırılmıştır. Gaz ürün verimi dağılımı ve gaz ürünün ısı değerleri Çizelge 8.6’da ayrıntılı olarak gösterilmektedir.

Çizelge 8.6. Gaz ürün bileşen verim dağılımı ve ısı değerleri (15dk, katalizörsüz, 3L/sa hava)

Sıcaklık (°C)	Gaz ürün bileşen verimleri (mol/kg biyokütle)					Gaz ürün ısı değerleri (kJ/mol)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C _n H _m	
650	3,08	1,15	8,90	14,49	0,31	151,57
700	4,52	1,43	11,34	9,36	0,41	204,50
750	4,64	1,29	17,12	7,73	0,36	227,86
800	4,67	1,40	20,90	7,47	0,37	237,16
850	5,26	1,28	26,35	6,56	0,34	247,29

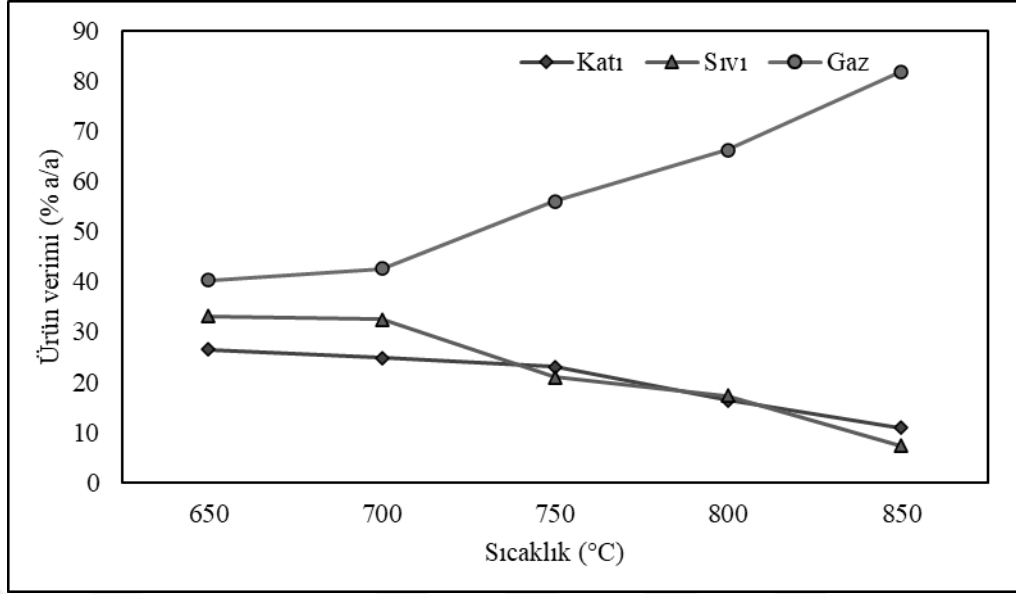
Çizelge 8.6’da gösterildiği üzere gaz ürünün sıcaklık ile ısı değeri artmaktadır. Bunun sebebi CO₂’in azalması ve H₂ ile CO verimlerinin artmasından kaynaklanmaktadır. En yüksek ısı değeri 247,29 kJ/mol olarak elde edilmiştir.

Elde edilen gaz ürün verimlerinin dağılımı ve gaz kompozisyonu Şekil 8.10’da verilmektedir.



Şekil 8.10. Reaksiyon sıcaklığının gaz ürün bileşen verimi dağılımına etkisi (15dk, katalizörsüz, 3L/sa hava)

Şekil 8.10’da görüldüğü üzere, beklenildiği gibi reaksiyon sıcaklığının artması ile gaz ürünlerin verimi de artmaktadır. H₂ verimi 650 °C sıcaklıkta 3,08 mol H₂/kg biyokütle olarak elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 700°C’den 850°C’ye arttırıldığında, H₂ verimi de 4,33 mol H₂/kg biyokütle’den 5,26 mol H₂/kg biyokütle’ye artmaktadır. H₂ veriminde yaklaşık olarak %22’lik bir artış söz konusudur. Su-gaz yer değiştirme reaksiyonları gibi ve metan reforming reaksiyonunu içeren endotermik gazlaştırma reaksiyonları, sıcaklıkla ileri yöne ilerlemektedir. (Jeong vd., 2019) 650-850 °C aralığında CO₂ verimi 14,49 mol CO₂/kg biyokütleden 6,56 mol CO₂/kg biyokütleye düşerken, CO verimi 8,90 mol CO/kg biyokütleden 26,35 mol CO/kg biyokütleye yükselmektedir. Sıcaklıkla birlikte CO verimindeki bu artış, CO₂ ve karbonun CO üretmek üzere reaksiyona girmesi ve bu reaksiyonun endotermik olan Boudouard reaksiyonunu ilerletmesi ile açıklanmaktadır (Ismail ve Abd El-Salam, 2017). Reaksiyon sıcaklığı, sentez gazı kalitesini arttıran ve katran içeriğini azaltan önemli bir çalışma parametresidir (Lapuerta vd., 2008).



Şekil 8.11. Reaksiyon sıcaklığının ürün dağılımına etkisi (15 dk, katalizörsüz, 3 L/sa hava)

Şekil 8.11’de gösterildiği üzere gazlaştırma işleminde sıcaklığın artırılması katı, sıvı ve gaz ürünlerin üzerinde önemli derecede etki gözlemlenmiştir. Sıcaklık 650 °C’den 850 °C’ye arttırıldığında gaz ürün verimi yaklaşık olarak %40’tan %80’e artmıştır. Sıvı ürün miktarında her sıcaklıkta belirli düşüşler meydana gelse de en etkili düşüş 800 °C’den 850 °C’ye arttırıldığında gerçekleşmiştir.

8.3.1.2. Sürenin etkisi

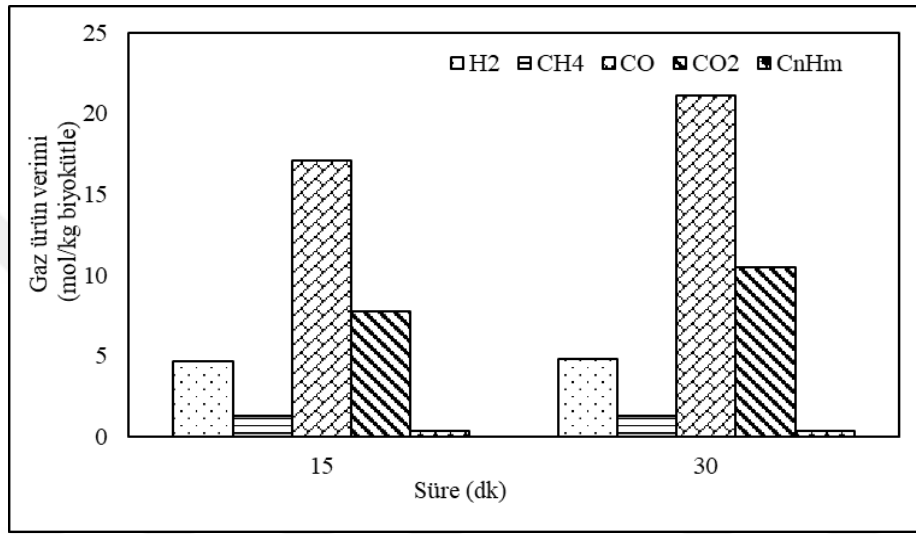
750 °C sıcaklıkta, katalizör kullanılmadan ve 3 L/sa hava akışı ortamında reaksiyon süresinin (15 ve 30 dk) etkisini gaz ürün verimine etkisi araştırılmıştır. Gaz ürün verimi dağılımı ve gaz ürünün ısı değerleri Çizelge 8.7’de ayrıntılı olarak gösterilmektedir.

Çizelge 8.7. Gaz ürün bileşen verim dağılımı ve ısı değerleri (750 °C, katalizörsüz, 3 L/sa hava)

Süre (dk)	Gaz ürün bileşen verimleri (mol/kg biyokütle)					Gaz ürün karışımının ısı değeri (kJ/mol)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C _n H _m	
15	4,64	1,29	17,12	7,73	0,36	227,86
30	4,85	1,32	21,08	10,5	0,37	217,17

Çizelge 8.6'ya göre reaksiyon süresinin artması gazın ısıl değeri üzerinde negatif bir etkisi olmuştur. H_2 verimindeki artışın ihmal edilecek miktarda olması ve CO_2 miktarının artması gazın ısıl değerindeki düşüşü açıklamaktadır.

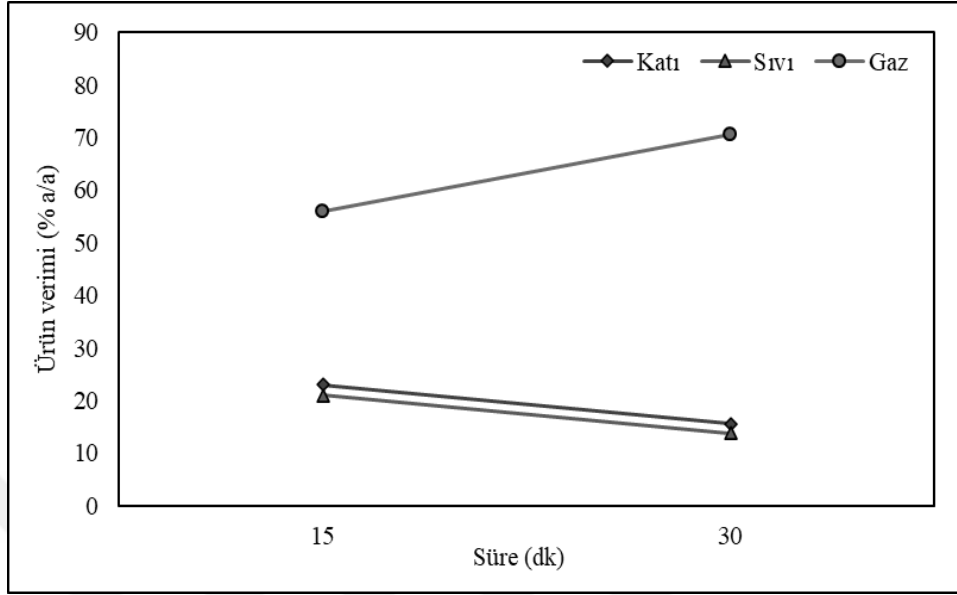
Elde edilen gaz ürün verimlerinin dağılımı ve gaz kompozisyonu Şekil 8.12'de verilmektedir.



Şekil 8.12. Reaksiyon süresinin gaz ürün bileşen verim dağılımına etkisi (750 °C, katalizörsüz, 3L/sa hava)

Şekil 8.12'ye bakıldığında reaksiyon süresinin artması ile elde edilen gaz ürün verimlerinde artış gözlemlenmektedir. Reaksiyon süresi 15 dakikadan 30 dakikaya arttırıldığında H_2 verimi 4,65 mol H_2 /kg biyokütleden, 4,85 mol H_2 /kg biyokütleye artmaktadır. H_2 veriminde yaklaşık %5 gibi bir artış gözlemlenmektedir. Bunun yanı sıra CO verimi 17,12 mol CO /kg biyokütleden 21,08 mol CO /kg biyokütleye artarken CO_2 verimi de 7,73 mol CO_2 /kg biyokütleden 10,50 mol CO_2 /kg biyokütleye nispeten bir artış elde edilmektedir ve bu durum istenen bir durum değildir. Bu nedenle H_2 verimindeki artış kayda değer bulunmadığı için reaksiyon süresi için bu fark ihmal edilebilmiştir ve reaksiyon süresi tüm deneyler için 15 dakika olarak sabit tutulmuştur. Reaksiyon süresinin artmasıyla gaz ürünündeki artış daha ağır hidrokarbonların parçalanması daha uzun zaman alması ve bu nedenle daha ağır hidrokarbon gazlarının termal parçalanması, reaksiyon süresi ile artış göstermesi olarak açıklanmaktadır (Jeong vd., 2019).

Katı, sıvı ve gaz ürün verimleri Şekil 8.13'te gösterilmektedir.



Şekil 8.13. Reaksiyon süresinin ürün dağılımına etkisi (750 °C, katalizörsüz, 3L/sa hava)

Reaksiyon süresi arttırıldığında katı ve sıvı üründe azalma gözlemlenmiştir. Gazlaştırma sürecindeki en büyük sorunlardan birisi olan sıvı ürün (tar) miktarı %20'den %13'e düşmüştür. Katı ürün miktarında da belirgin bir düşüş gözlemlenmiştir. Gaz ürün miktarında da yaklaşık olarak %15 artış söz konusudur. Fakat bu artış daha çok CO ve CO₂ ürünlerinin veriminin artışından kaynaklanmaktadır.

8.3.1.3. Bentonit destekli katalizörlerin aktiviteleri

Bentonit destekli sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri aşağıda verilmiştir.

Ni miktarının etkisi

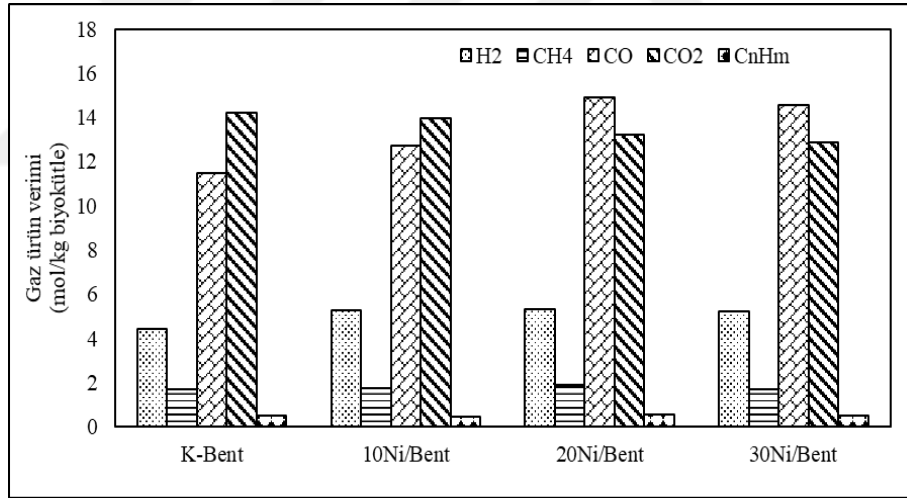
650 °C sıcaklıkta, 3L/sa hava akışı ortamında ve %20 katalizör kullanılarak Ni (% a/a) yükleme oranının etkisi araştırılmıştır. Gaz ürün verimi dağılımı ve gaz ürünün ısı değerleri Çizelge 8.8'de ayrıntılı olarak gösterilmektedir.

Çizelge 8.8. Gaz ürün bileşen verim dağılımı ve ısı değerleri (650 °C, 15dk, 3L/sa hava, %20 katalizör)

	Gaz ürün bileşen verimleri (mol/kg biyokütle)					H ₂ Seçiciliği (%)	Gaz ürün ısı değerleri (kJ/mol)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C _n H _m		
K-Bent	4,45	1,7	11,48	14,2	0,5	47,21	214,47
10Ni/Bent	5,27	1,75	12,70	13,96	0,46	51,60	215,49
20Ni/Bent	5,31	1,91	14,93	13,21	0,56	48,78	225,35
30Ni/Bent	5,24	1,72	14,58	12,89	0,49	55,64	220,70

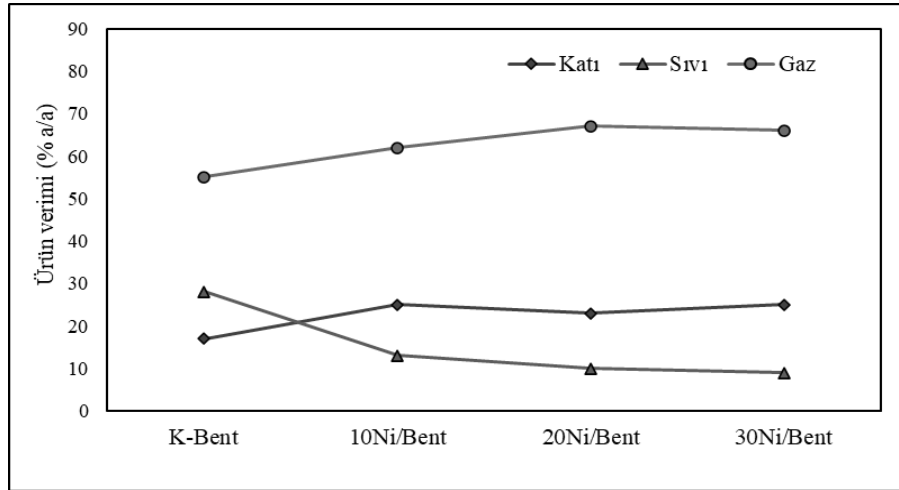
Çizelge 8.8’de gösterildiği üzere en yüksek ısı değer 20Ni/Bent katalizörü kullanıldığında 225,35 kJ/mol olarak elde edilmiştir.

Gaz ürün verimlerinin ve kompozisyonlarının dağılımı ayrıntılı olarak Şekil 8.14’te gösterilmektedir.



Şekil 8.14. Ni (% a/a) miktarının gaz ürün bileşen verim dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)

Şekil 8.14’te kalsine bentonit ve nikel yüklenen bentonit destekli katalizörlerin gaz ürün verimleri üzerinde dağılımları gösterilmiştir. Kalsine bentonit kullanıldığında 4,45 mol H₂/kg biyokütle elde edilirken 20Ni/Bent katalizörü kullanıldığında 5,31 mol H₂/kg biyokütle elde edilmiştir. Ni yükleme miktarı %30’a arttırıldığında %2’lik düşüş meydana gelmiştir. Ni yükleme miktarı arttıkça CO veriminde artış gözlemlenirken CO₂ veriminde de kayda değer düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 8.15. Ni (%a/a) miktarının ürünün dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)

Şekil 8.15, Ni (% a/a) miktarının katı, sıvı ve gaz ürün verimi üzerindeki dağılımı göstermektedir. Ni metali sıvı ürün oluşumunda önemli derecede etkili olmuştur. Kalsine bentonit kullanıldığında sıvı ürün verimi %28 iken 30Ni/Bent katalizörü kullanıldığında bu oran %9'a düşmüştür.

Kalsinasyon sıcaklığının etkisi

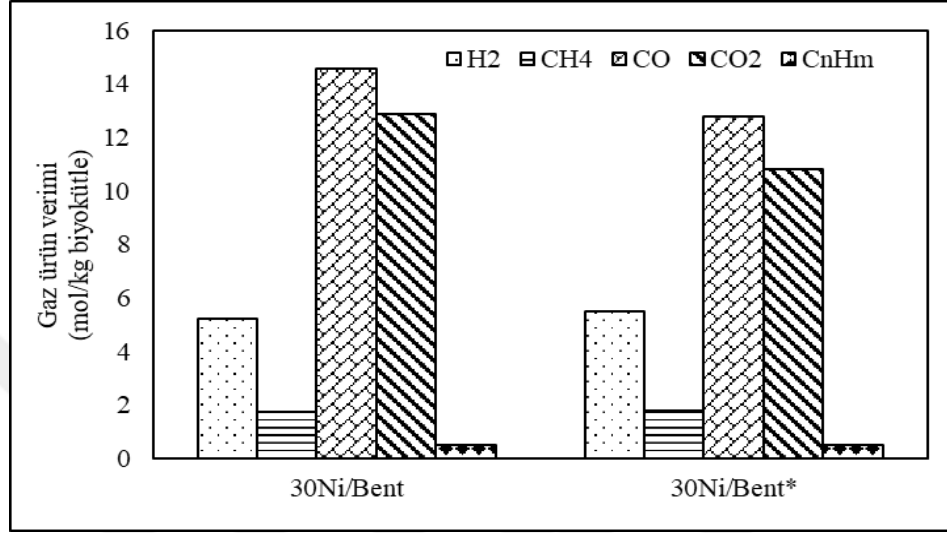
650 °C sıcaklıkta, 3L/sa hava akışı ortamında ve %20 katalizör kullanılarak farklı sıcaklıklarda (400 °C ve 700 °C) kalsine edilmiş katalizörler kullanılarak etkisi incelenmiştir. Gaz ürün verimi dağılımı ve gaz ürünün ısı değerleri Çizelge 8.9'da ayrıntılı olarak gösterilmektedir.

Çizelge 8.9. Gaz ürün bileşen verim dağılımı ve ısı değerleri (650 °C, 15dk, 3L/sa hava, %20 katalizör)

	Gaz ürün bileşen verimleri (mol/kg biyokütle)					H ₂ Seçiciliği (%)	Gaz ürün ısı değerleri (kJ/mol)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C _n H _m		
30Ni/Bent	5,24	1,72	14,58	12,89	0,49	55,64	220,70
30Ni/Bent*	5,49	1,79	12,77	10,84	0,48	54,85	236,01

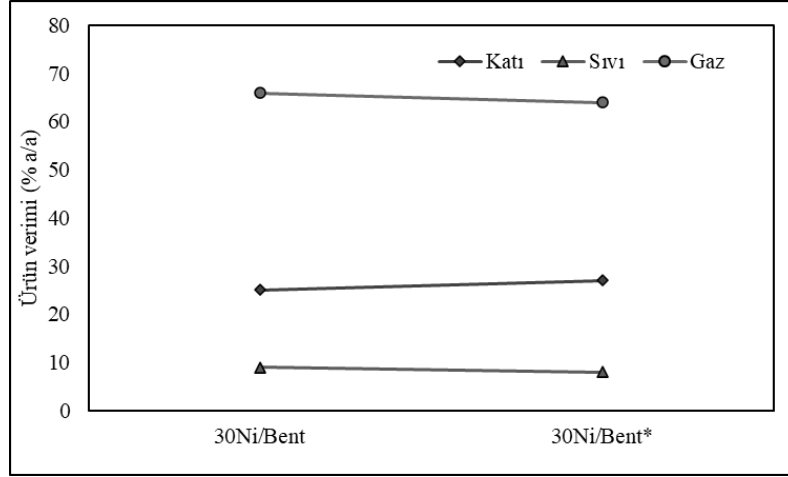
*700 °C'de kalsine edilen

Çizelge 8.9’da katalizörün daha yüksek sıcaklıkta kalsine edildiğinde gaz ürünün ısıl değerini arttırdığını göstermektedir. CO₂ miktarının azalması ısıl değeri arttırmaktadır. Gaz ürün verimlerinin dağılımı ve kompozisyonu ayrıntılı olarak Şekil 8.16’da gösterilmektedir.



Şekil 8.16. Kalsinasyon sıcaklığının gaz ürün bileşen verimi dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)

Şekil 8.16’da H₂ verimi 5,24 mol H₂/ kg biyokütle’den 5,49 mol H₂/kg biyokütle’ye artmıştır. Kalsinasyon sıcaklığının artırılması CO₂ verimi üzerinde de olumlu etki göstermiştir. CO₂ verimi 12,89 mol CO₂/kg biyokütle’den 10,84 mol CO₂/kg biyokütle’ye azalmıştır. Kalsinasyon işlemi, katalizörlerden nemi ve uçucu bileşenleri uzaklaştırmak için önemli bir adımdır. Bu kayıp CO₂ gazı olarak açığa çıkmaktadır (Hosseini ve Ahmadi, 2015; Peng vd., 2017). Katalizörlerin TGA sonuçlarına göre, katalizörlerin termal bozunması sıcaklıkla devam etmektedir. Bu kayıp CO₂ gazını göstermektedir, bu nedenle CO₂ verimindeki düşüş, yüksek kalsinasyon sıcaklığı sebebiyle meydana gelmektedir (Wu vd., 2013).



Şekil 8.17. Kalsinasyon sıcaklığının ürün dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)

Şekil 8.17’de kalsinasyon sıcaklığının 400 °C’den 700 °C’ye arttırıldığındaki ürün verimine etkisi gösterilmiştir. Sıvı ve gaz ürün dağılımının azalmasını sağlarken katı ürün miktarında artış göstermiştir. Gaz ürün miktarında azalma söz konusu olsa da H₂ veriminde artış gözlenmiştir.

Kalsinasyon süresinin etkisi

650 °C sıcaklıkta, 3L/sa hava akışı ortamında ve %20 katalizör kullanılarak farklı kalsinasyon sürelerinde (2 ve 3 sa) kalsine edilmiş katalizörler kullanılarak etkisi incelenmiştir. Gaz ürün verimi dağılımı ve gaz ürünün ısı değerleri Çizelge 8.10’da ayrıntılı olarak gösterilmektedir.

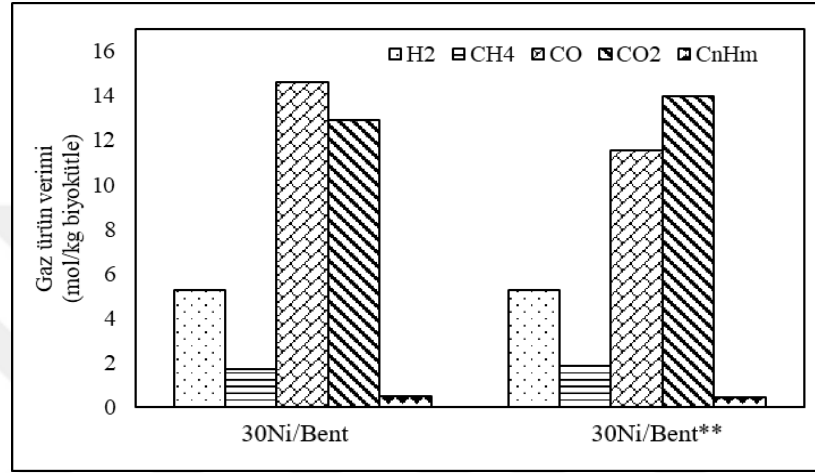
Çizelge 8.10. Gaz ürün bileşen verim dağılımı ve ısı değerleri (650 °C, 15dk, 3L/sa hava, %20 katalizör)

	Gaz ürün bileşen verimleri (mol/kg biyokütle)					H ₂ Seçiciliği (%)	Gaz ürün ısı değerleri (kJ/mol)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C _n H _m		
30Ni/Bent	5,24	1,72	14,58	12,89	0,49	55,64	220,70
30Ni/Bent**	5,25	1,84	11,54	13,97	0,46	55,09	219,57

**3 saat kalsine edilmiştir.

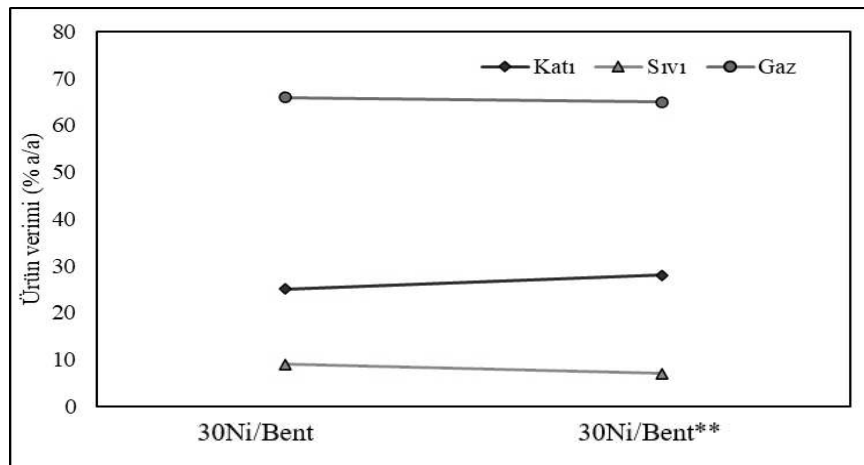
Çizelge 8.10'a bakıldığında kalsinasyon süresinin artması gaz ürünün ısıl değerinin düşmesine sebep olmuştur. Bunun sebebi H_2 veriminin neredeyse aynı kalması ve CO miktarı düşerken CO_2 değerinin artmasından kaynaklanmaktadır.

Gaz ürün verimleri ve kompozisyonlarının dağılımı ayrıntılı olarak Şekil 8.18'de gösterilmektedir.



Şekil 8.18. Kalsinasyon süresinin gaz ürün bileşen verimi dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)

Şekil 8.18, kalsinasyon süresinin H_2 verimi üzerinde önemli bir artış olmadığını göstermektedir. H_2 verimi 5,24 mol H_2 /kg biyokütle'den 5,25 mol H_2 /kg biyokütle olarak elde edilmiştir. CO_2 veriminde de artış meydana gelmiştir. Bu yüzden katalizörlerin kalsinasyon süresi 2 sa olarak belirlenmiştir.



Şekil 8.19. Kalsinasyon süresinin ürün dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)

Şekil 8.19’da gösterildiği üzere gaz ürün miktarında neredeyse değişim gözlemlenmemiştir. Sıvı ürün miktarı azalırken katı ürün miktarında %3’lük artış meydana gelmiştir.

Destek malzemenin asit ön işlemi etkisi

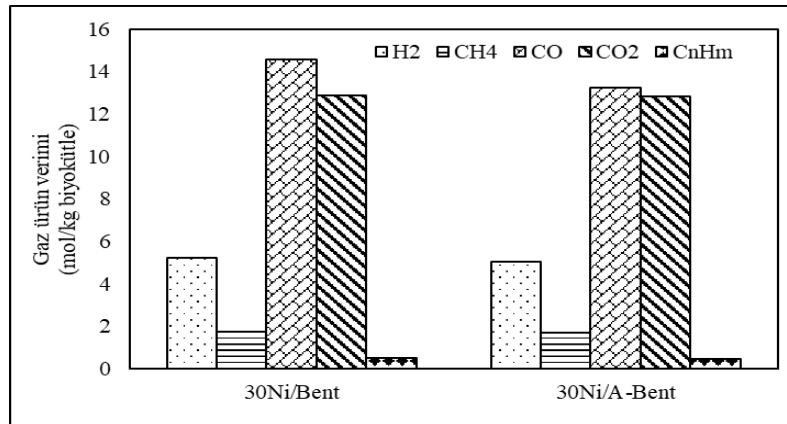
650 °C sıcaklıkta, 3L/sa hava akışı ortamında ve %20 katalizör kullanılarak destek malzemesinin asitle ön işlem etkisi incelenmiştir. Gaz ürün verimi dağılımı ve gaz ürünün ısı değerleri Çizelge 8.11’de ayrıntılı olarak gösterilmektedir.

Çizelge 8.11. Gaz ürün bileşen verim dağılımı ve ısı değerleri (650 °C, 15dk, 3L/sa hava, %20 katalizör)

	Gaz ürün bileşen verimleri (mol/kg biyokütle)					H ₂ Seçiciliği (%)	Gaz ürün ısı değerleri (kJ/mol)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C _n H _m		
30Ni/Bent	5,24	1,72	14,58	12,89	0,49	55,64	220,70
30Ni/A-Bent	5,03	1,69	13,22	12,81	0,48	51,69	216,99

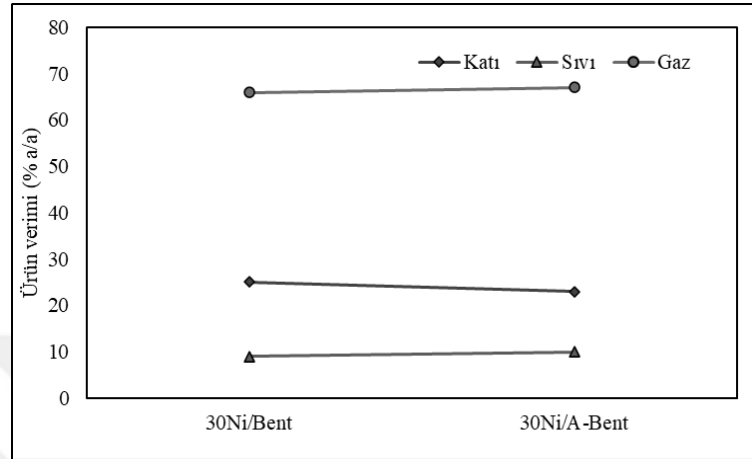
Çizelge 8.11’a göre asit ile yıkama işlemi H₂ veriminin düşmesine sebep olmuştur bu yüzden de gaz ürünün ısı değeri düşmüştür.

Gaz ürün verimlerinin ve kompozisyonlarının dağılımı Şekil 8.20’de gösterilmektedir.



Şekil 8.20. Bentonitin asitle ön işleminin gaz ürün bileşen verimi dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)

Şekil 8.20’de ham bentonit ve asitle ön işlem uygulanmış bentonitin gaz ürün verimine etkisi gösterilmiştir. H₂ verimi 5,24’ten 5,03 mol H₂/kg biyokütle’ye düşmüştür. CO verimi düşerken CO₂ veriminde artış gözlemlenmiştir.



Şekil 8.21. Bentonitin asitle ön işleminin ürün dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)

Şekil 8.21’de gösterildiği üzere gaz ürün miktarında artış gözlemlenmiştir. Sıvı ürün miktarı artarken katı ürün miktarında %2’lik azalma meydana gelmiştir.

Ön kalsine edilmiş destek materyalinin etkisi

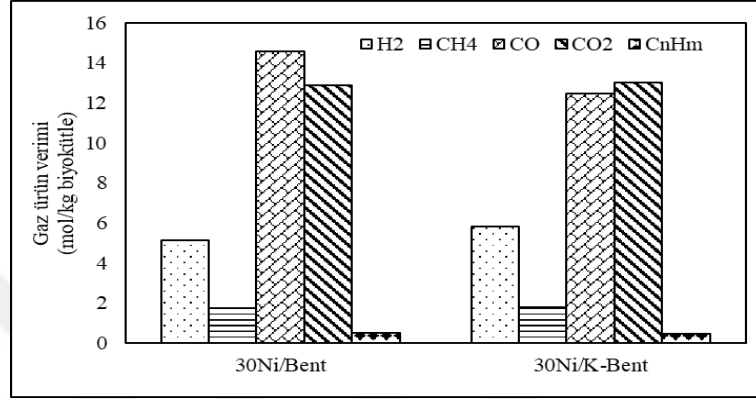
Nikel yüklenmeden önce destek malzemesi olan kaolen 400 °C’de 2 saat kalsine edilmiştir. Kaolenin ön kalsinasyonunun etkisi, sabit reaksiyon sıcaklığında (650°C), 15 dakika boyunca ve 3L/sa hava akış hızı varlığında ve ağırlıkça %20 katalizör kullanılarak incelenmiştir. Gaz ürün verimi dağılımı ve gaz ürünün ısı değerleri Çizelge 8.12’de ayrıntılı olarak gösterilmektedir.

Çizelge 8.12. Gaz ürün bileşen verimi dağılımı ve ısı değerleri (650 °C, 15dk, 3L/sa hava, %20 katalizör)

	Gaz ürün bileşen verimleri (mol/kg biyokütle)					H ₂ Seçiciliği (%)	Gaz ürün ısı değerleri (kJ/mol)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C _n H _m		
30Ni/Bent	5,24	1,72	14,58	12,89	0,49	55,64	220,70
30Ni/K-Bent	5,80	1,79	12,46	13,00	0,48	54,25	222,18

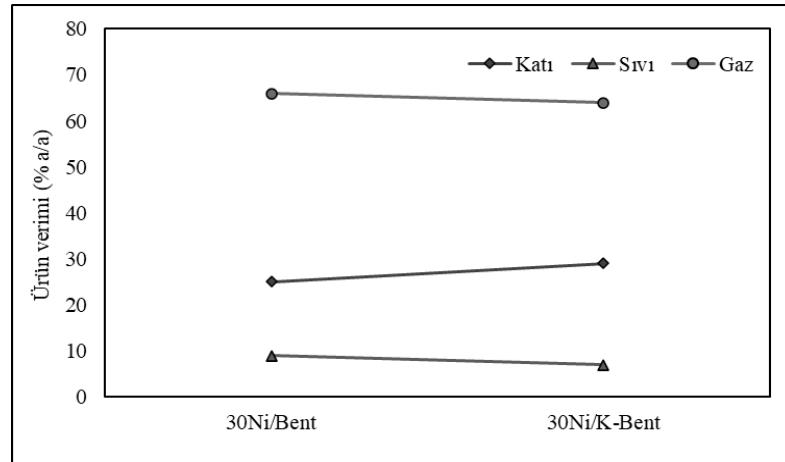
Çizelge 8.12’de gösterildiği üzere metal yüklemesi yapılmadan önce yapılan kalsinasyon işlemi H_2 ve CH_4 miktarlarını arttırdığı için ısı değeri artmıştır.

Gaz ürün verimlerinin ve kompozisyonlarının dağılımı Şekil 8.22’de gösterilmektedir.



Şekil 8.22. Bentonitin ön kalsinasyonunun gaz ürün bileşen verimi dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)

Şekil 8.22’de ham bentonit ile ön kalsine edilmiş bentonit üzerine yüklenen %30 Ni katalizörünün verimleri karşılaştırılmaktadır. H_2 verimi kalsine edilmemiş katalizör kullanıldığında 5,24 mol H_2 /kg biyokütle iken kalsine edilmiş katalizör kullanıldığında bu verim 5,80 mol H_2 /kg biyokütle artmıştır. Benzer artış CH_4 veriminde de gözlenmiştir. CO_2 verimi değişmez iken CO veriminde düşüş meydana gelmiştir.



Şekil 8.23. Bentonitin ön kalsinasyonunun ürün dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)

Şekil 8.23'te katı, sıvı ve gaz ürün verim dağılımları gösterilmektedir. Gaz ürün ve sıvı miktarında azalış meydana gelirken katı ürün miktarında artış gözlemlenmiştir.

8.3.1.4. Kaolen destekli katalizörlerin aktiviteleri

Kaolen destekli sentezlenen katalizörlerin aktivite test sonuçları aşağıda verilmiştir.

Ni miktarının etkisi

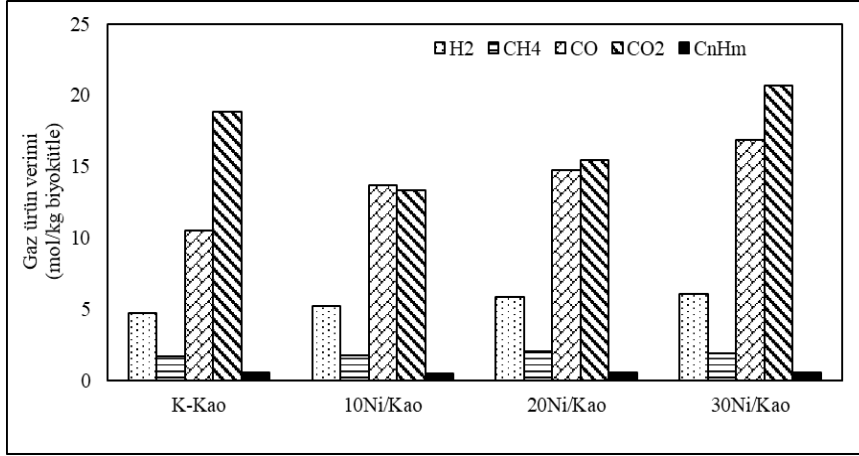
Nikel yükleme oranının etkisi 650 °C sabit reaksiyon sıcaklığında, 15 dakika boyunca, 3 L/sa hava akış hızında ve ağırlıkça %20 katalizör kullanılarak incelenmiştir. Gaz ürün verimi dağılımı ve gaz ürünün ısı değerleri Çizelge 8.13'te ayrıntılı olarak gösterilmektedir.

Çizelge 8.13. Gaz ürün bileşen verimi dağılımı ve ısı değerleri (650 °C, 15dk, 3L/sa hava, %20 katalizör)

	Gaz ürün bileşen verimleri (mol/kg biyokütle)					H ₂ Seçiciliği (%)	Gaz ürün ısı değerleri (kJ/mol)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C _n H _m		
K-Kao	4,72	1,69	10,50	18,85	0,54	50,81	213,61
10Ni/Kao	5,24	1,74	13,67	13,36	0,49	51,50	221,05
20Ni/Kao	5,88	2,04	14,72	15,42	0,55	52,18	227,61
30Ni//Kao	6,08	1,87	16,86	20,65	0,55	53,14	243,94

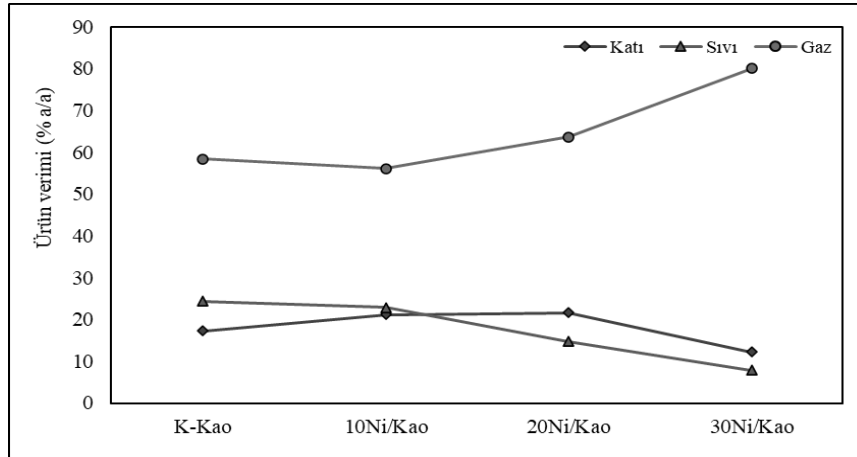
Çizelge 8.13'e göre en yüksek ısı değer 30Ni/Kao katalizörü kullanıldığında elde edilmiştir.

Gaz ürün verimlerinin ve kompozisyonlarının dağılımı Şekil 8.24'te gösterilmektedir.



Şekil 8.24. Ni yükleme miktarının gaz ürün bileşen verimi dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)

Şekil 8.24'te görüldüğü üzere nikel yükleme oranını arttırmak, H₂, CO ve CO₂ verimlerini arttırmaktadır. Nikel yükleme oranının ağırlıkça %10'dan %30'a arttırıldığında H₂ verimi 5,25 mol H₂/kg biyokütle'den 6,08 mol H₂/kg biyokütle'ye artmaktadır. Ni metali katran uzaklaştırılmasını sağlamasının yanı sıra su-gaz yer değiştirme reaksiyonunun hızını artırır, böylece Ni yükleme oranını arttırmak H₂ veriminde kayda değer bir artış sağlar (Chan ve Tanksale, 2014; Chen vd., 2019).



Şekil 8.25. Ni (% a/a) miktarının ürün dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)

Nikel miktarına bağlı olarak gaz ürün verimi artmıştır. 30Ni/Kao katalizörü kullanıldığında gaz ürün verimi %80'e artarken sıvı ürün verimi ise %25'ten %8'e düşmüştür.

Kalsinasyon sıcaklığının etkisi

Kalsinasyon sıcaklığının etkisi, sabit reaksiyon sıcaklığında (650°C), 15 dakika boyunca ve 3L/sa hava akış hızında ağırlıkça %20 katalizör kullanılarak incelenmiştir. Gaz ürün verimi dağılımı ve gaz ürünün ısı değerleri Çizelge 8.14'te ayrıntılı olarak gösterilmektedir.

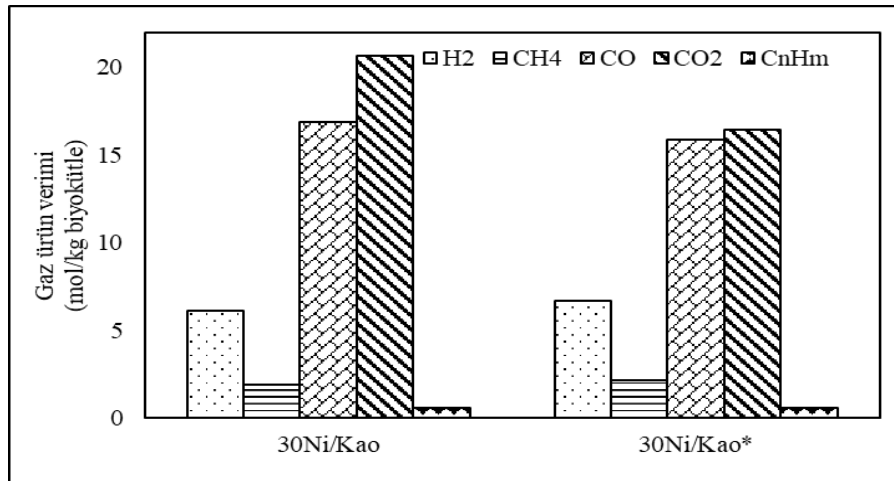
Çizelge 8.14. Gaz ürün bileşen verimi dağılımı ve ısı değerleri (650 °C, 15dk, 3L/sa hava, %20 katalizör)

Sıcaklık	Gaz ürün bileşen verimleri (mol/kg biyokütle)					H ₂ Seçiciliği (%)	Gaz ürün ısı değerleri (kJ/mol)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C _n H _m		
30Ni/Kao	6,08	1,87	16,86	20,65	0,55	53,14	243,94
30Ni/Kao*	6,67	2,13	15,86	16,44	0,56	53,30	246,92

*700 °C'de kalsine edilen

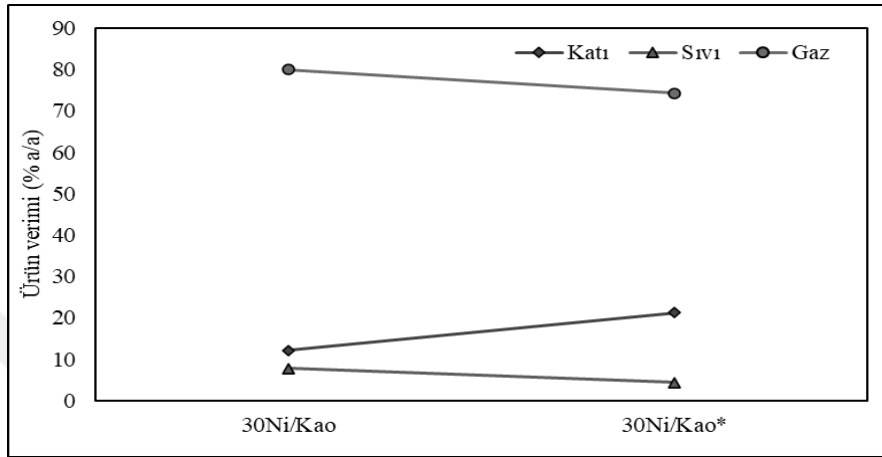
Çizelge 8.14'e göre kalsinasyon sıcaklığının artırılması gaz ürünün ısı değeri üzerinde olumlu etkisi olmaktadır. H₂ ve CH₄ miktarlarının artması ile birlikte CO₂ değerindeki kayda değer düşüş gaz ürünün ısı değerini arttırmıştır.

Gaz ürün verimlerinin ve kompozisyonlarının dağılımı Şekil 8.26'da gösterilmektedir.



Şekil 8.26. Kalsinasyon sıcaklığının gaz ürün bileşen verimi dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)

Şekil 8.26’da görülebileceği gibi, kalsinasyon sıcaklığı 400 °C’den 700 °C’ye yükseldiğinde H₂ verimi 6,08 mol H₂/kg biyokütle’den 6,67 mol H₂/kg biyokütle’ye artmıştır. CO₂ verimi 20,65 mol CO₂/ kg biyokütle’den 16,44 mol CO₂/ kg biyokütle’ye keskin bir şekilde düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 8.27. Kalsinasyon sıcaklığının ürün dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)

Şekil 8.27’de görüldüğü üzere sıvı ürün miktarında düşüş gözlemlenmiştir. Gaz ürün veriminde düşüş olmasının yanı sıra H₂ veriminde artış gözlemlenmiştir bunun sebebi gaz ürünündeki H₂ miktarının artmasından kaynaklanmaktadır.

Ön kalsine edilmiş destek materyalinin etkisi

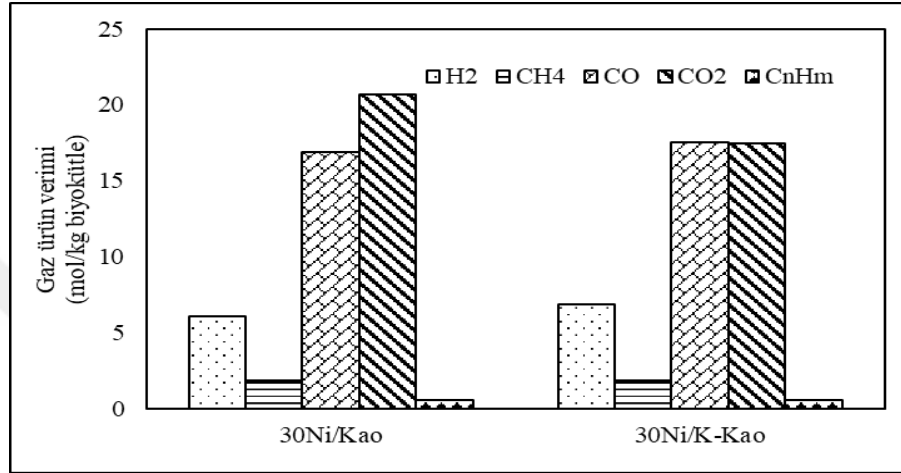
Nikel yüklenmeden önce destek malzemesi olan kaolen 400 °C’de 2 saat kalsine edilmiştir. Kaolenin ön kalsinasyonunun etkisi, sabit reaksiyon sıcaklığında (650°C), 15 dakika boyunca ve 3 L/sa hava akış hızı varlığında ve ağırlıkça %20 katalizör kullanılarak incelenmiştir. Gaz ürün verimi dağılımı ve gaz ürünün ısı değerleri Çizelge 8.15’te ayrıntılı olarak gösterilmektedir.

Çizelge 8.15. Gaz ürün bileşen verimi dağılımı ve ısı değerleri (650 °C, 15dk, 3L/sa hava, %20 katalizör)

	Gaz ürün bileşen verimleri (mol/kg biyokütle)					H ₂ Seçiciliği (%)	Gaz ürün ısı değerleri (kJ/mol)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C _n H _m		
30Ni/Kao	6,08	1,87	16,89	20,65	0,55	53,14	243,94
30Ni/K-Kao	6,86	1,85	17,53	17,45	0,54	53,93	249,70

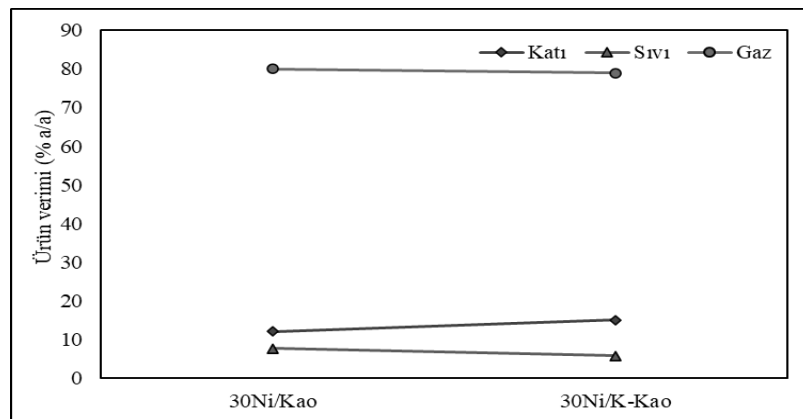
Çizelge 8.15'te 30Ni/K-Kao katalizörü kullanıldığında gaz ürünün ısıl değerinin 249,70 kJ/mol' e arttığı gösterilmektedir. H₂ ve CO değerlerindeki artış ve CO₂ miktarlarındaki azalış ısıl değerin yükselmesini sağlamıştır.

Gaz ürün verimlerinin ve kompozisyonlarının dağılımı Şekil 8.28'de gösterilmektedir.



Şekil 8.28. Kaolenin ön kalsinasyonunun gaz ürün bileşen verimi dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)

Şekil 8.28'de görüldüğü üzere kaolenin metal yüklemesi öncesinde kalsine edilmesi H₂ ve CO veriminde artış sağlarken CO₂ veriminde gözle görülür bir düşüş sağlamıştır. En yüksek H₂ verimi 30Ni/K-Kao kullanıldığında 6,86 mol H₂/kg biyokütle olarak elde edilirken CO verimi 17,53 mol CO/kg biyokütle olarak elde edilmiştir. CO₂ verimi 20,65 mol CO₂/kg biyokütle'den 17,45 mol CO₂/kg biyokütle'ye düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 8.29. Kaolenin ön kalsinasyonunun ürün dağılımına etkisi (650 °C, 15 dk, 3 L/sa hava, %20 katalizör)

Şekil 8.29’da ürün verimi dağılımı gösterilmektedir. Sıvı ve gaz ürün miktarında %2’ lik azalış meydana gelmiştir. Gaz ürün hacminde azalma olmasına rağmen H₂ ve CO bileşenlerinde artış oluşmuştur.

8.3.2. Biyokütle karışımından iki kademeli olarak gaz ürün eldesi

Bu bölümde sıvılaştırma ve buhar reformingi olmak üzere iki farklı yöntem kullanılarak hidrojen zengin gaz edilmiştir. Biyokütle karışımı yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta sıvılaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Sıvılaştırma sonucunu elde edilen sıvı ürün hidrojen zengin gaz elde etmek amacı ile buhar reformingi yapılmıştır. Sıvılaştırma sırasında bir miktar gaz ürün elde edilmiş olup gaz ürünün kompozisyonu belirlenmiştir

8.3.2.1. Sıvılaştırma

Bu bölümde kalsine bentonit, kalsine kaolen, bentonit ve kaolen destekli en iyi verim elde edilen katalizörlerin aktiviteleri sıvılaştırma yönteminde araştırılmıştır.

Bentonit katalizörünün aktivitesi

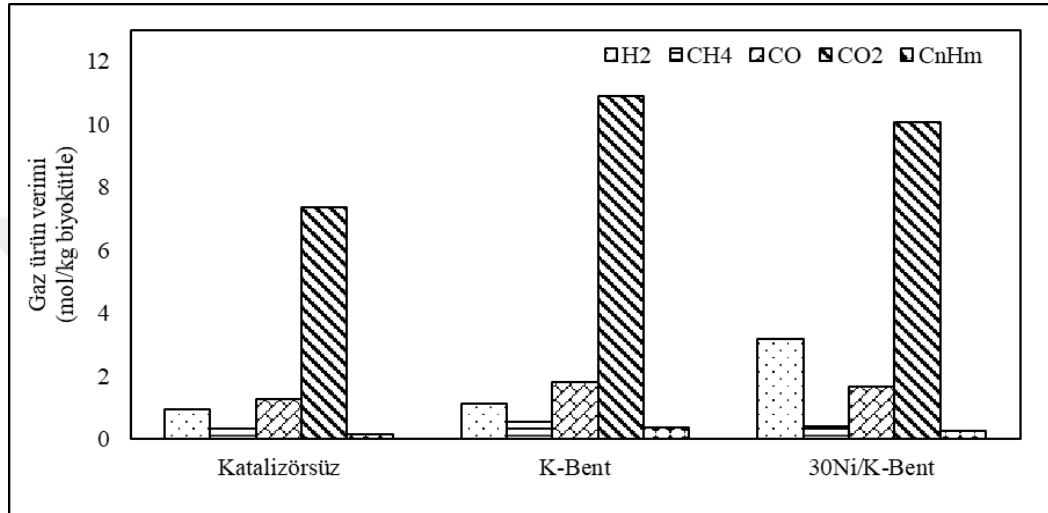
Bentonit destekli katalizörlerin, sabit reaksiyon sıcaklığında (350 °C), 60 dakika boyunca, su/biyokütle: 50/1 oranında ve ağırlıkça %10 katalizör kullanılarak araştırılmıştır. Gaz ürün verimi dağılımı ve gaz ürünün ısı değerleri Çizelge 8.16’da ayrıntılı olarak gösterilmektedir.

Çizelge 8.16. Gaz ürün bileşen verimi dağılımı ve ısı değerleri (350 °C, 175 bar, 60 dk, %10 katalizör)

	Gaz ürün bileşen verimleri (mol/kg biyokütle)					Gaz ürün ısı değerleri (kJ/mol)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C _n H _m	
Katalizörsüz	0,95	0,32	1,26	7,38	0,16	120,03
K-Bent	1,12	0,56	1,80	10,91	0,35	135,48
30Ni/K-Bent	3,19	0,42	1,68	10,08	0,25	144,94

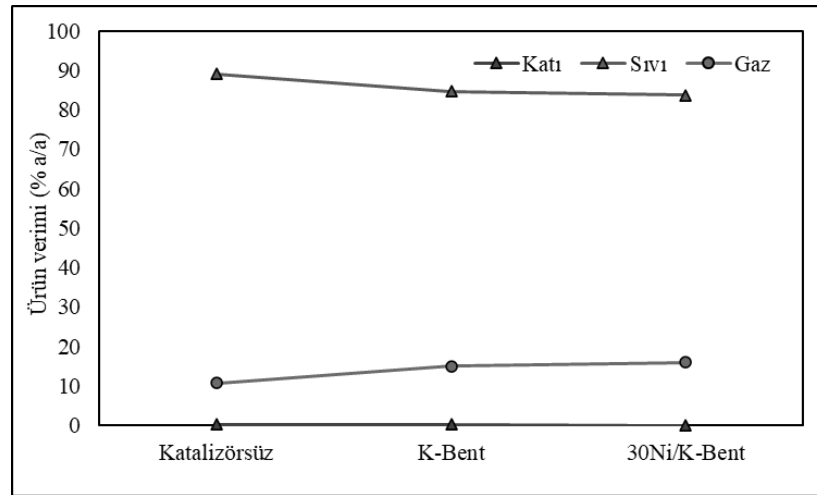
Çizelge 8.16’da gösterildiği üzere 30Ni/K-Bent katalizörü kullanıldığında gaz ürünün ısı değeri 144,94 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Bunun en önemli sebebi H₂ verimindeki artıştır.

Gaz ürün verimlerinin ve kompozisyonlarının dağılımı Şekil 8.30’da gösterilmektedir.



Şekil 8.30. Katalizörün gaz ürün bileşen verimi dağılımına etkisi (350 °C, 60 dk, su/biyokütle: 50/1, %10 katalizör)

Şekil 8.30, Ni metal, yüklenmesinin H₂ verimi üzerinde önemli derecede artış elde edildiğini göstermektedir. Katalizörsüz çalışmada H₂ verimi 0,95 mol H₂/kg biyokütle olarak elde edilirken kalsine bentonitin etkisi ile H₂ verimi 1,12 mol H₂/kg biyokütle’ye artmıştır. En yüksek H₂ verimi 3,19 mol H₂/kg biyokütle olarak 30Ni/K-Bent katalizörü kullanıldığında elde edilmiştir.



Şekil 8.31. Bentonit destekli katalizörlerin katı, sıvı ve gaz ürün verimine etkisi (350 °C, 60 dk, 175 bar, su/biyokütle: 50/1, %10 katalizör)

Şekil 8.31’de katı, sıvı ve gaz ürünlerinin dağılımları gösterilmektedir. Kalsine bentonit kullanıldığında H₂ veriminde önemli bir artış gözlemlenmemesine rağmen gaz ürün veriminde artış gözlemlenmiştir, bunun sebebi Şekil 8.30’da gösterildiği gibi baskın olarak CO₂ veriminin artmasından kaynaklanmaktadır. Gaz ürün verimi artarken sıvı ürün veriminde de düşüş meydana gelmiştir.

Kaolen katalizörünün aktivitesi

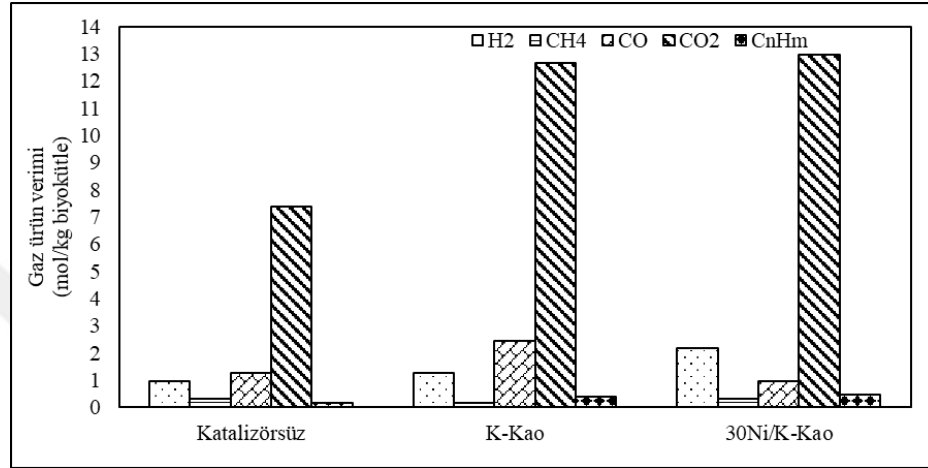
Kaolen destekli katalizörlerin, sabit reaksiyon sıcaklığında (350 °C), 60 dakika boyunca, su/biyokütle: 50/1 oranında ve ağırlıkça %10 katalizör kullanılarak araştırılmıştır. Gaz ürün verimi dağılımı ve gaz ürünün ısı değerleri Çizelge 8.17’de ayrıntılı olarak gösterilmektedir.

Çizelge 8.17. Gaz ürün bileşen verimi dağılımı ve ısı değerleri (350 °C, 60dk, 175 bar, %10 katalizör)

	Gaz ürün bileşen verimleri (mol/kg biyokütle)					Gaz ürün ısı değerleri (kJ/mol)
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C _n H _m	
Katalizörsüz	0,95	0,32	1,26	7,38	0,16	120,03
K-Kao	1,26	0,19	2,46	12,66	0,39	119,85
30Ni/K-Kao	2,18	0,30	0,97	12,97	0,48	123,37

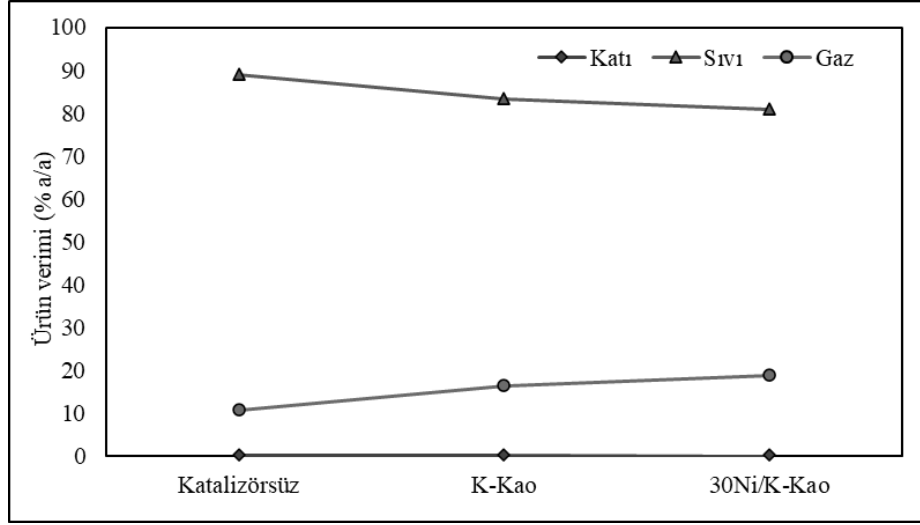
Çizelge 8,17’de gösterildiği üzere en yüksek ısı değeri katalizörsüz ortamda elde edilmiştir. Kaolen kilinin ateş zayıflığının yüksek olması çalışmalarda CO₂ miktarının artmasına sebep olmaktadır bu yüzden gaz ürünün ısı değeri düşmektedir.

Gaz ürün verimlerinin ve kompozisyonlarının dağılımı Şekil 8.32’de gösterilmektedir.



Şekil 8.32. Kaolen destekli katalizörlerin gaz ürün bileşen verimi dağılımına etkisi (350 °C, 60 dk, 175 bar, su/biyokütle: 50/1, %10 katalizör)

Şekil 8.32’de gösterildiği üzere H₂ verimi katalizörsüz ortamda 0,95 mol H₂/ kg biyokütle iken K-Kao kullanıldığında 1,26 mol H₂/kg biyokütle olarak elde edilmiştir. K-Kao kullanıldığında CO verimi 1,26 mol CO/kg biyokütle’den 2,46 mol CO/kg biyokütle’ye artarken CO₂ verimi 7,38 mol CO₂/kg biyokütle’den 12,66 mol CO₂/kg biyokütle’ye artmıştır. En yüksek H₂ verimi 2,18 mol H₂/kg biyokütle olarak 30Ni/K-Kao katalizörü kullanıldığında elde edilmiştir.



Şekil 8.33. Kaolen destekli katalizörlerin katı, sıvı ve gaz ürün verimine etkisi (350 °C, 60 dk, 175 bar, su/biyokütle: 50/1, %10 katalizör)

Şekil 8.33'te elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimlerinin dağılımı gösterilmektedir. K-Kao katalizörü kullanıldığında katalizörsüz çalışmaya kıyasla gözle görülür bir artış meydana gelmesinin yanı sıra 30Ni/K-Kao katalizörü kullanıldığında gaz ürün veriminde yaklaşık %2'lik artış oluşmuştur. Buna rağmen H₂ veriminde önemli bir artış olmasının sebebi Ni metalinin su-gaz yer değiştirme reaksiyonunu ileri yönde ilerletmesinden kaynaklanmaktadır.

8.3.2.2. Sıvı ürün buhar reformingi

Sıvılaştırma işlemi sonucunda en yüksek ve en düşük H₂ verimi elde edilen sıvı ürünler aynı katalizörler kullanılarak buhar reformingi işlemine tabii tutulmuştur. Bu bölümde buhar reformingi sonuçları verilmiştir.

Sıvı ürünün katalizörsüz buhar reformingi

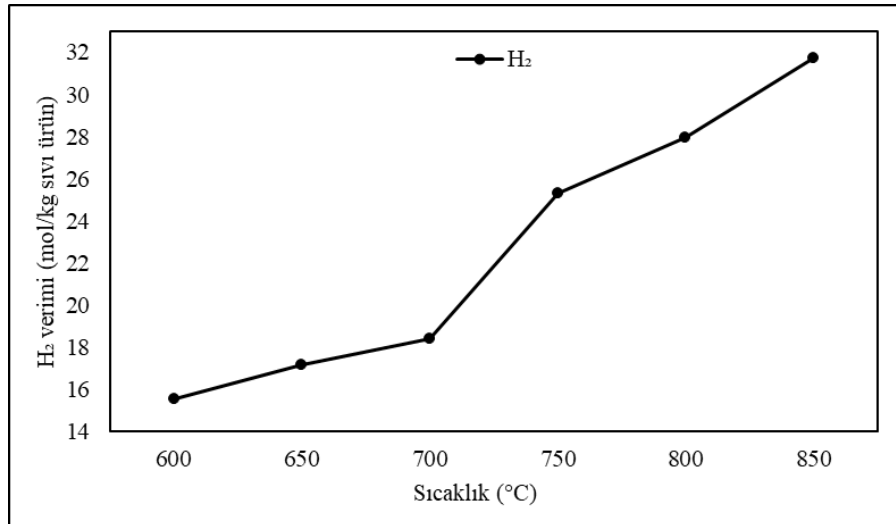
30Ni/K-Bent katalizörü kullanılarak elde edilen sıvı ürünün katalizörsüz buhar reforminginin gaz ürün verimi dağılımı ve gaz ürünün ısı değerleri Çizelge 8.18'de ayrıntılı olarak gösterilmektedir.

Çizelge 8.18. 30Ni/K-Bent katalizörü kullanılarak elde edilen sıvı ürünün katalizörsüz buhar reformingi (Su/sıvı ürün oranı 24/3, 0,1 L/dk azot)

Sıcaklık (°C)	Gaz ürün ısı değeri (kJ/mol)	Gaz ürün bileşen verimi (mol/kg sıvı ürün)			
		H ₂	CH ₄	CO	CO ₂
600	127,33	15,55	0,20	1,59	22,49
650	146,32	17,16	0,23	1,93	19,35
700	171,81	18,39	0,25	2,32	14,75
750	209,27	25,30	0,32	2,78	11,27
800	236,18	27,96	0,36	3,46	7,56
850	259,22	31,74	0,52	5,34	5,04

Çizelge 8,18’de gaz ürünün ısı değeri sıcaklık arttıkça artmaktadır. Azalan CO₂ verimi ve artan H₂ verimi ısı değeri arttırmaktadır.

Şekilde 8.34’te H₂ verimlerinin sıcaklığa göre değişimleri gösterilmektedir.



Şekil 8.34. Sıcaklığı H₂ verimine etkisi

Deneysel çalışmalarda sıcaklık en önemli parametrelerden birisidir. H₂, CH₄ ve CO verimleri sıcaklık ile artış gösterirken CO₂ veriminde önemli düşüş meydana gelmiştir. En yüksek H₂ verimi 850 °C sıcaklıkta 31,74 mol H₂/kg sıvı ürün olarak elde edilmiştir.

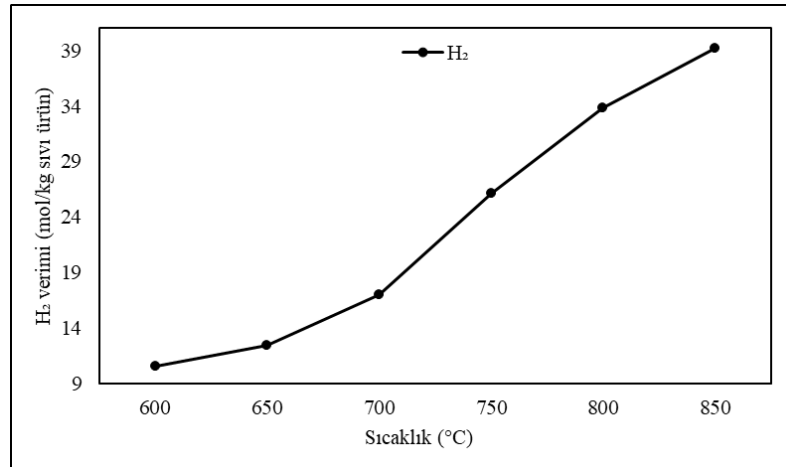
K-Bent katalizörü kullanılarak elde edilen sıvı ürünün katalizörsüz buhar reforminginin gaz ürün verimi dağılımı ve gaz ürünün ısı değerleri Çizelge 8.19’da gösterilmektedir.

Çizelge 8.19. K-Bent katalizörü kullanılarak elde edilen sıvı ürünün katalizörsüz buhar reformingi (Su/sıvı ürün oranı 24/3,0,1L/dk azot)

Sıcaklık (°C)	Gaz ürün ısı değeri (kJ/mol)	Gaz ürün bileşen verimi (mol/kg sıvı ürün)			
		H ₂	CH ₄	CO	CO ₂
600	155,15	10,56	2,47	4,11	23,97
650	194,48	12,40	3,81	7,28	22,75
700	262,04	16,97	5,00	8,17	14,18
750	318,05	26,13	7,80	10,95	10,17
800	288,08	33,856	4,17	9,32	8,28
850	301,46	39,24	2,97	6,06	3,40

Çizelge 8.19’a göre en yüksek ısı değeri 318,05 kJ/mol olarak 750 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. CH₄ miktarındaki düşüş ısı değeri önemli miktarda azalmasına sebep olmuştur.

Şekilde 8.35’te H₂ verimlerinin sıcaklığa göre değişimleri gösterilmektedir.



Şekil 8.35. Sıcaklığın H₂ verimine etkisi

H₂ verimi sıcaklık ile artarken CO₂ veriminde önemli düşüş gerçekleşmiştir. En yüksek H₂ verimi 850 °C sıcaklıkta 39,24 mol H₂/kg sıvı ürün olarak elde edilmiştir. H₂ verimindeli en yüksek artış 700 °C'den 750 °C'ye arttırıldığında gözlemlenmiştir. H₂ verimi 16,97 mol H₂/kg sıvı ürün'den 26,13 mol H₂/ kg sıvı ürün'e artmıştır. Yoon ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan biyokütle tar buhar reformingi çalışmasında sıcaklık arttıkça H₂ veriminin arttığını bildirmişlerdir (Yoon, Choi, ve Lee, 2010).

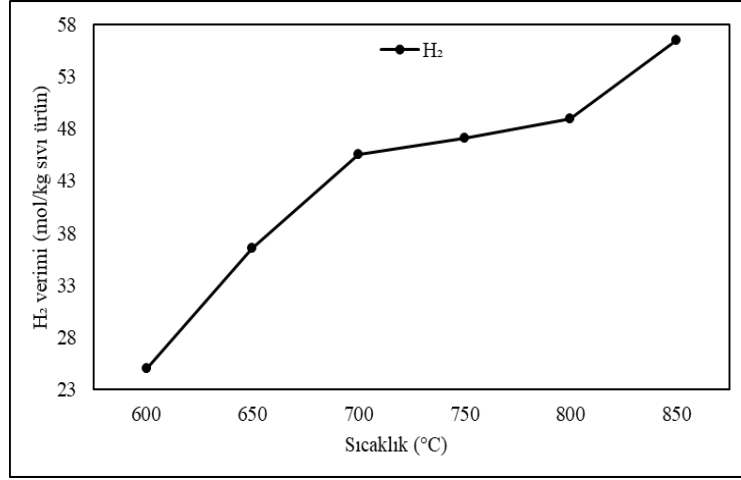
30Ni/K-Bent katalizörü ortamında buhar reformingi

30Ni/K-Bent katalizörü kullanılarak elde edilen sıvı ürünün 30Ni/K-Bent katalizörü ortamında buhar reforminginin gaz ürün verimi dağılımı ve gaz ürünün ısı değerleri Çizelge 8.20'de gösterilmektedir.

Çizelge 8.20. 30Ni/K-Bent katalizörü kullanılarak elde edilen sıvı ürünün 30Ni/K-Bent katalizörlü buhar reformingi (Su/sıvı ürün oranı 24/3, 0,1 L/dk azot)

Sıcaklık (°C)	H ₂ Seçiciliği (%)	Gaz ürün ısı değeri (kJ/mol)	Gaz ürün verimi (mol/kg sıvı ürün)			
			H ₂	CH ₄	CO	CO ₂
600	95,97	151,88	24,98	0,53	1,72	25,33
650	93,89	197,88	36,57	1,19	2,25	21,39
700	94,41	220,20	45,59	1,35	2,73	18,47
750	94,52	240,70	47,08	1,37	3,45	13,65
800	94,17	253,94	49,00	1,52	4,36	10,45
850	93,31	268,33	56,52	2,03	4,89	8,65

Çizelge 8.20'de en yüksek ısı değeri 268,33 kJ/mol olarak 850 °C' de elde edilmiştir. H₂ ve CO miktarındaki artış ve CO₂ miktarındaki düşüş gazın ısı değerini arttırmıştır. Şekilde 8.36'da H₂ verimlerinin sıcaklığa göre değişimleri gösterilmektedir.

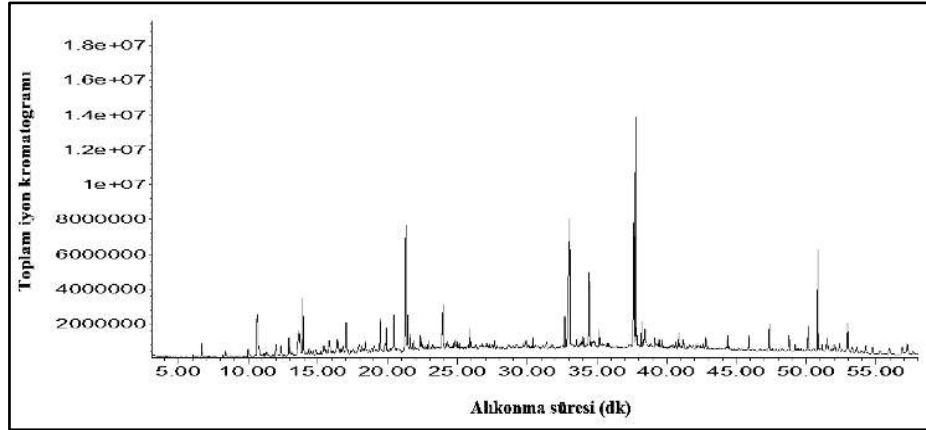


Şekil 8.36. Sıcaklığın H₂ verimine etkisi

Katalizör kullanılan çalışmalar sonucunda H₂ verimi ve gaz hacminde önemli artışlar elde edilmiştir. En yüksek H₂ verimi 850 °C sıcaklıkta 56,52 mol H₂/kg sıvı ürün olarak bulunmuştur. Katalizörsüz çalışmalarda sıcaklık artarken CO₂ verimi azalırken katalizörlü çalışmalarda CO₂ veriminde değişiminde dalgalanmalar meydana gelmiştir. Artetxe ve çalışma arkadaşları tarafından Al₂O₃ katalizörü kullanılarak yapılan fenol buhar reformingi çalışmalarında da benzer sonuç elde etmiştir (Artetxe vd., 2010).

8.4. Sıvı ürünün GC/MS analizi sonucu

Biyokütle karışımının doğrudan gazlaştırılması sonucu elde edilen sıvı ürünün bileşen dağılımı GC/MS analizi ile belirlenmiştir. En iyi koşulda elde edilen sıvı ürün karakterize edilmiştir. Elde edilen organik bileşik gruplarının oranlarına bağlı olarak yüzde (%) sonuçları Çizelge 8.21’de özetlenmiştir. Çay bitkisinde bulunan kafein ve tütün bitkisinde bulunan nikotin alkaloid grubu altında toplanmıştır. Alkaloidler, azot içeren büyük ve karmaşık bir halkalı bileşik grubudur (Glencross, 2016). Şekil 8.37’de analizi yapılmış olan sıvı ürünün kromatogramı verilmiştir



Şekil 8.37. 650 °C' de ve 15 dk' da 30Ni/K-Kao katalizörü ile yapılan deney sonucunda elde edilen sıvı ürün GC/MS kromatogramı

Çizelge 8.21'de sıvı ürün içerik dağılımı gösterilmiştir.

Çizelge 8.21. 30Ni/K-Kao katalizörü kullanılarak elde edilen sıvı ürünün GC-MS analiz sonuçları

Organik Bileşikler	Formül	Bağıl oran (%)
Alkanlar		
Tetrakosan	C ₂₄ H ₅₀	2,35
Nonakosan	C ₂₉ H ₆₀	2,41
Pentakosan	C ₂₅ H ₅₂	4,64
Alkaloidler		
Kafein	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂	27,21
Nikotin	C ₁₀ H ₁₄ N ₂	13,26
Alkoller		
2-Furanmetanol	C ₅ H ₆ O ₂	1,08
Yağ asidi		
Stearik asit	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	2,03
Palmitik asit	C ₁₉ H ₃₆ O	7,79
Oleik asit	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	1,54
Fenoller		
Fenol	C ₆ H ₆ O	8,14
Fenol, 2-metil	C ₇ H ₈ O	2,76
p-Kresol	C ₇ H ₈ O	6,88
Fenol, 2-metoksi	C ₇ H ₈ O	4,72
Fenol, 4-etenil-2-metoksi	C ₉ H ₁₂ O ₂	3,27
Fenol, 2,6-dimetoksi	C ₈ H ₁₀ O	3,51
Fenol,2-metoksi-4-(1-propenil)	C ₁₀ H ₁₂ O	8,41
Toplam:		100

Analiz sonucunda çok fazla bileşen elde edildiği için değerler listelenirken %0,5' in altındaki değerler elimine edilmiştir. Alkanlar, alkaloidler, alkoller, yağ asitleri ve fenoller arasında bir dağılım gerçekleşmiştir. Çay ve tütün hammaddesinin önemli bileşenlerinden olan kafein (%27,19) ve nikotin (%13,25) en çok bulunan bileşiktir. Daha sonra bunu yağ asidi takip etmektedir.

Çay bitkisinin yapısında stearik asit, palmitik asit ve oleik asit bulunmaktadır. Tütün bitkisinde yağ asitlerinden nispi miktarda bulunduğu bildirilmiştir. Ayçiçeği çekirdeği palmitik ve oleik asit açısından zengindir. Karışım içerisindeki yağ asidi miktarı çoğunlukla ayçekirdeği küspesinden ekstrakte edilemeyen yağlardan kaynaklıdır (Lajara, Diaz, ve Quidiello, 1990, Mukhtar, Ullah, ve Mukhtar, 2007, Zarringhalami vd, 2011).

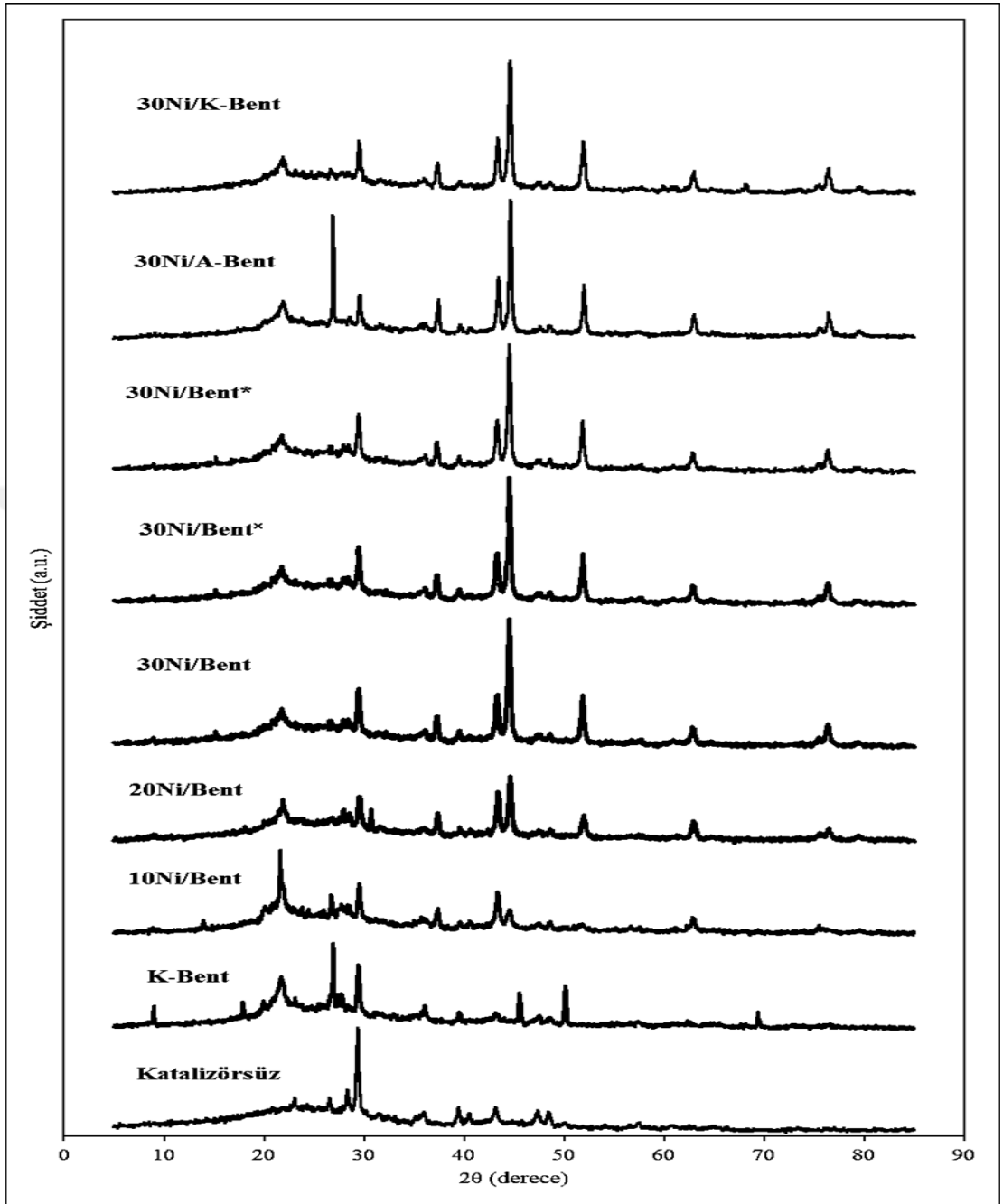
8.5. Kullanılmış Katalizörlerin XRD analiz sonuçları

Gazlaştırma ve sıvılaştırma işlemleri sonucunda elde edilen kullanılmış katalizörlerin XRD analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

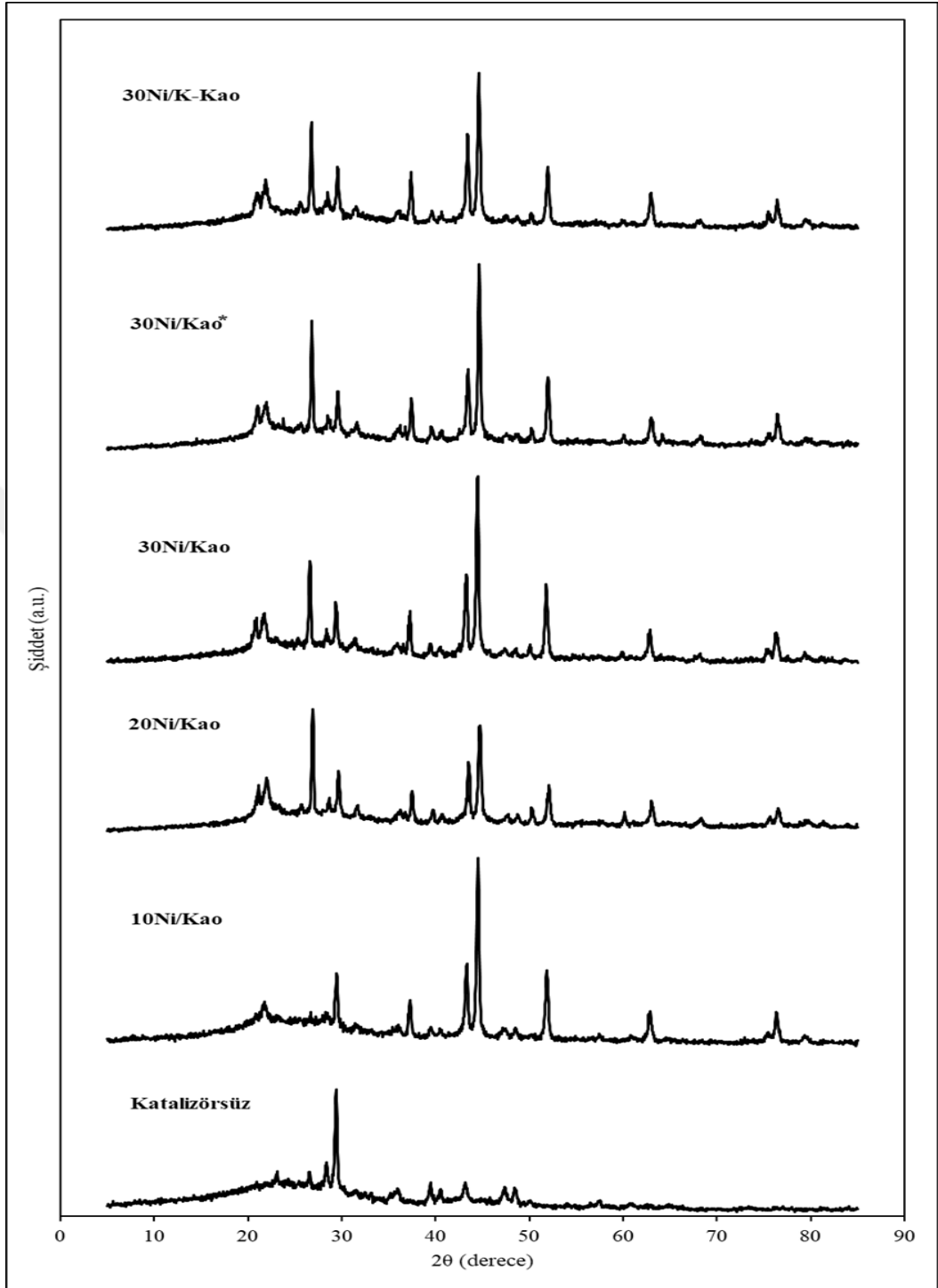
8.5.1. Gazlaştırmada kullanılmış katalizörlerin XRD analizi

Gazlaştırma deneyleri sonucunda elde edilen katı ürün ve kullanılmış katalizörlerin XRD görünimleri Şekil 8.38 ve 8.39'da gösterilmektedir.

Katalizörlerin yapılarını gözlemlemek için kullanılmış olan katalizörler de XRD analizi yapılmıştır. Kullanılmamış katalizörler (Şekil 8.3 ve 8.4) ile kullanılmış katalizörlerin (Şekil 8.38 ve 8.39) XRD desenleri karşılaştırıldığında yapılarında bulunan montmorillonit, kaolinit ve kuartz minerallerinin pik şiddetlerinin yoğunluğunda azalma meydana gelmiş olsa da karakteristik piklerin yapısında önemli değişiklikler meydana gelmemiştir. Reaksiyona girmemiş katalizörlerde NiO gözlemlenirken kullanılmış katalizörlerde Ni metali gözlenmiştir. Gazlaştırma işlemi sırasında indirgeyici gazların oluşması nedeniyle NiO, Ni metale indirgenmiştir (Wu ve Williams, 2010). Katalizörsüz ortamda yapılan katı üründe gözlemleyip katalizörlü katı ürünlerin XRD desenlerinde $2\theta=43^\circ$ te karbon piki gözlemlenmiş olup ve bunun nedeni koklaşmadan meydana geldiği belirlenmiştir.



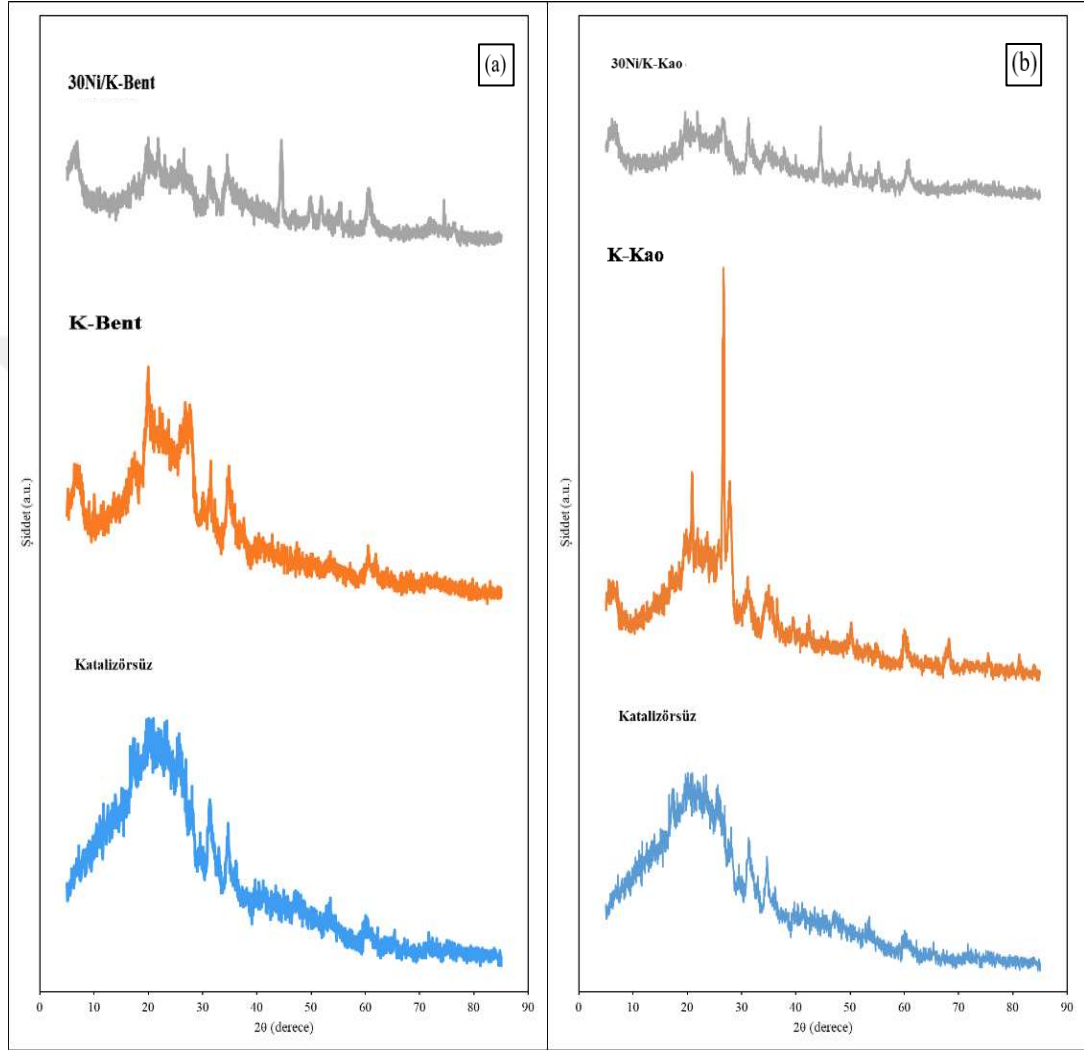
Şekil 8.38. Gazlaştırma sonucunda elde edilen kullanılmış bentonit destekli katalizörlerin XRD desenleri



Şekil 8.39. Gazlaştırma sonucunda elde edilen kullanılmış kaolen destekli katalizörlerin XRD desenleri

8.5.2. Sıvılaştırmada kullanılmış katalizörlerin XRD analizi

Sıvılaştırmada kullanılmış katalizörlerin XRD kırınimleri Şekil 8.40'ta gösterilmektedir.



Şekil 8.40. Sıvılaştırma sonucunda elde edilen katı ürünlerin XRD kırınimleri a) bentonit destekli b) kaolen destekli

Şekil 8.40'ta gösterilen K-Bent ve K-Kao katalizörlerindeki minerallerin pik şiddetleri azalmalar meydana gelmesine rağmen karakteristik pikleri gözlemlenebilmektedir. Ni yüklenmiş olan 30Ni/K-Bent ve 30Ni/K-Kao katalizörlerinin kırınımalarında önemli değişimler meydana gelmiştir. Bu kırınımlarda $2\theta=43, 60^\circ$ 'de kok oluşumu meydana gelmiştir (Hossain vd., 2017).

9. SONUÇ, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Tarım sektörünün temelini oluşturan ayçiçeği, arpa, buğday, çay, tütün ve pamuk gibi ürünler çok büyük miktarlarda atığa sebep olmaktadır. Bu atıklar bertaraf edilmek için açık havada yakılır ya da çürümeye bırakılır. Enerji üretimi amacı ile kullanılabilecek olan değerli hammaddeler boşa harcanmış olur ve bertaraf etmek için kullanılan iki yöntem de çevreye ciddi zararlar vermektedir (Kaya vd., 2008).

Bu tez kapsamında ülkemizdeki temel tarım ürünlerinden olan ayçiçeği, çay ve tütün atıkları karışım olarak kullanılarak hidrojen zengin gaz elde etmek amacı ile çeşitli termokimyasal dönüşüm yöntemleri (gazlaştırma, sıvılaştırma ve buhar reformingi) kullanılarak bu yöntemlere etki eden çeşitli parametreler incelenmiştir. İlk olarak bu çalışmalarda kullanılmak üzere Ni/Bent ve Ni/Kao katalizörleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen katalizörlerde emdirme yöntemi kullanılmıştır. Katalizörlerin aktivitesine Ni yükleme miktarı (10, 20 ve %30), kalsinasyon sıcaklığı ve süresi, destek malzemelerinin ön işlemlerin tabii tutulması gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen katalizörler XRF, XRD, FT-IR, TGA, BET ve SEM karakterizasyon teknikleri ile analiz edilmiştir.

Hammadde olarak kullanılan biyokütle karışımı gazlaştırma işlemi yukarı akışlı borusal reaktör kullanılarak hava ortamında incelenmiştir. Çalışmalarda katalizör oranı (%20 a/a) ve hava akış hızı (3L/sa) sabit olarak tutulmuştur. Reaksiyon sıcaklığının (650, 700, 750, 800, 850 °C), reaksiyon süresinin (15 ve 30 dk) ve sentezlenen farklı katalizörlerin etkisi araştırılmıştır. Katalizör kullanılmadan elde edilen en yüksek H₂ verimi 5,26 mol H₂/kg biyokütle olarak 850 °C sıcaklıkta ve 15 dk reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının, nikel yükleme oranının, kalsinasyon sıcaklığının artırılması ile H₂ veriminde artış meydana geldiği gözlenmiştir.

En yüksek H₂ verimi 6,86 mol H₂/kg biyokütle olarak 650 °C ve 15 dk süresinde %20 30Ni/K-Kao katalizör kullanılarak elde edilmiştir. Gazlaştırma yönteminde katalizör kullanmanın diğer amacı ise daha düşük reaksiyon sıcaklıklarında yüksek kaliteli sentez gazı elde edebilmektir.

Hava ile yapılan gazlaştırma çalışmalarda 30Ni/K-Kao katalizörü kullanılarak en yüksek H₂ verimi elde edilirken sulu ortamda yapılan çalışmalarda en yüksek H₂ verimi 30Ni/K-Bent katalizörü kullanılarak elde edilmiştir. K-Bent ve K-Kao katalizörlerinin

kullanılmasının sebebi gazlaştırma deneyleri sonucunda elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimi dağılımında (% a/a) en yüksek sıvı ürün miktarının elde edilmesidir. Sıvılaştırma deneyleri sonucunda elde edilen ürün verimlerine bakıldığında sıvı ürün miktarlarının, 30Ni/K-Bent ve 30Ni/K-Kao katalizörleri kullanılarak elde edilen sıvı ürün miktarlarından daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.

Uygulanan diğer bir yöntem olan sıvılaştırma ve buhar reformingi işlemleri iki basamaklı olarak gerçekleştirilmiştir. Sıvılaştırma deneylerinde biyokütle karışımı gazlaştırma deneylerindeki ile aynı oranda kullanılmış olup çözücü olarak saf su kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 350 °C, reaksiyon süresi 60 dk, 50/1 su/biyokütle oranı ve katalizör oranı %10 (a/a) değerleri sabit tutulmuştur. K-Bent, 30Ni/K-Bent, K-Kao ve 30Ni/K-Kao katalizörlerinin etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda sıvı verimi %85 olarak elde edilirken en yüksek H₂ verimi 3,18 mol H₂/kg biyokütle olarak 30Ni/K-Bent katalizörü kullanılarak elde edilmiştir. Sıvılaştırma sonucunda elde edilen sıvı ürünler hidrojen zengin gaz elde etmek için katalizörsüz ve katalitik (30Ni/K-Bent) buhar reformingi işlemine tabii tutulmuştur. Yapılan deneysel çalışmalarda N₂ akış hızı 0,1 L/dk, su/sıvı ürün oranı hacimce 24/3 ve katalizör miktarı 0,5 g olarak sabit tutulmuştur. Reaksiyon sıcaklığının (600, 650, 700, 750, 800 ve 850 °C) etkisi araştırılmıştır. En yüksek H₂ verimi 30Ni/K-Bent katalizörü ortamında 850 °C sıcaklıkta 56,52 mol H₂/kg sıvı ürün olarak elde edilmiştir.

Çizelge 9.1. Gazlaştırma ve sıvılaştırma+buhar reformingi en yüksek H₂ verimi ve seçicilikleri (%)

İşlem	Katalizör	H ₂ Seçicilik (%)	H ₂ verimi (mol/ kg)
Gazlaştırma	30Ni/K-Kao	53,94	6,86
Sıvılaştırma + Buhar Reformingi	30Ni/K-Bent	93,31	56,52

Çizelge 9.1’de yapılan çalışmalar sonucu elde edilen en yüksek H₂ verimleri ve katalizörlerin H₂ seçicilikleri gösterilmektedir. Beklenildiği üzere sıvılaştırma ve buhar reformingi sonucu H₂ veriminin yanı sıra H₂ seçicilikleri arasında da büyük bir fark vardır. Gazlaştırma hava ortamında gerçekleştirilirken buhar reformingi su buharı

ortamında ve sıvı ürün ile gerçekleştirilmektedir. Bu durum katalizörün H₂ seçiciliğinin artmasına neden olmuştur.

Esen (2016) tarafından çay atığı 850 °C’de ve 15 dk süresince %20 oranında Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak gazlaştırılmıştır ve yapılan çalışma sonucunda en yüksek H₂ verimi 6,26 mol/kg biyokütle olarak elde edilmiştir. Bu çalışmada biyokütle karışımı kullanılarak 650 °C’de ve 15 dk süresince %20 oranında 30Ni/K-Kao katalizörü kullanıldığında 6,86 mol H₂/kg biyokütle elde edilmiştir. Bunun sebebi çay atığının yanı sıra diğer biyoküteller de kullanılarak içeriğin zenginleştirilmesi ve kaolen kil içeriğinin Al₂O₃ yanı sıra diğer mineraller de içermesinden kaynaklanmaktadır (Esen, 2016).

Yanık ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan tütün sapının süperkritik su gazlaştırılması 500 °C’de ve 180 dk boyunca gerçekleştirilmiştir. Katalizörsüz ortamda yapılan bu çalışmada H₂ verimi 4,65 mol/kg biyokütle olarak yapılmıştır (Yanık vd., 2007). Ayçiçek sapının aynı koşullar altında katalizör olarak trona kilinin kullanıldığı çalışmada da en yüksek H₂ verimi 9,39 mol/kg biyokütle olarak bulunmuştur (Yanık vd., 2008). Bu çalışmada yapılan biyokütle karışımının 350 °C’de ve 60 dk boyunca subkritik su gazlaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. En yüksek H₂ verimi 30Ni/K-Bent katalizörü kullanılarak 3,19 mol/kg biyokütle olarak elde edilmiştir. Sıcaklık ve süre parametreleri gazlaştırma işlemini etkileyen en önemli parametrelerdendir. Gaz ürün veriminde ve bileşiminde biyokütle içeriğinde bulunan hemiselüloz, selüloz, lignin ve ekstraktiflere de bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Yang ve çalışma arkadaşları tarafından tütün atığı 750 °C sıcaklıkta NiO katalizörü kullanılarak buhar ortamında gazlaştırma işlemine tabii tutmuşlardır. En yüksek H₂ verimi 34,74 mol/kg biyokütle olarak elde edilmiştir. Bu çalışmada sıvılaştırma sonucunda elde edilen sıvı ürünün buhar reformingi işleminde 850 °C’de 30Ni/K-Bent katalizörü kullanılarak en yüksek H₂ verimi 56,52 mol/kg sıvı ürün olarak elde edilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda H₂ veriminin yüksek çıkmasının sebebi sıcaklığın daha yüksek olması ve beslenen sıvı ürün içerisinde de su bulunmasıdır (Yang vd., 2012).

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda verildiği gibi özetlenmiştir.

- Bentonit ve kaolen destek materyaline Ni metali yüklenerek sentezlenen katalizör, biyokütle gazlaştırılmasında ilk defa kullanılmıştır.

- Bentonit ve kaolen killlerinin doğal olarak ve kalsine edilerek kullanıldığında yüklenmek istenen metalin kalsine edilmiş desteklere yüklendiğinde daha yüksek H_2 verimi elde edilmiştir.
- Bentonit ve kaolen killlerine metal yüklemeyen kalsine edilip kullanıldığı durumda da içerik olarak mineralce zengin olduğu için kayda değer H_2 verimi elde edilmiştir.
- Gazlaştırma deneyleri sonucunda en yüksek H_2 verimi kalsine kaolene %30 Ni yüklenen katalizör ortamında $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ve 15 dk süresi sonucunda 6,86 mol/kg biyokütle olarak elde edilmiştir.
- Katalizör kullanılmadan $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de elde edilen H_2 verimine $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki, %20 oranında 10Ni/Bent veya 10Ni/Kao katalizörleri kullanılan deneysel çalışmalarda elde edilen H_2 verimleri benzer olarak gözlemlenmiştir.
- Hidrojence zengin gaz elde etmek için biyokütle karışımı iki kademeli işleme tabii tutulmuştur. Bu iki yöntem sıvılaştırma ve buhar reformingidir. Amaç sıvılaştırmada elde edilen sıvı üründen gaz ürün elde etmektedir.
- Sıvılaştırma sırasında elde edilen gazın H_2 verimi 3,18 mol H_2 /kg biyokütle olarak belirlenmiştir.
- Buhar reforminginde sıvılaştırma deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünler kullanılmıştır. Bu işlem iki basamaklı olarak gerçekleştirilmiştir.
- Sıvı ürünün buhar reforminginde en yüksek H_2 verimi 30Ni/K-Bent katalizörü ortamında $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 56,52 mol H_2 /kg sıvı ürün olarak elde edilmiştir.
- Sıvılaştırma sonucu elde edilen sıvı ürün buhar reformingde kullanıldığı için toplam H_2 verimine bakıldığında 59,70 mol/kg biyokütle (sıvılaştırma sırasında elde edilen H_2 ve buhar reformingindeki H_2) olarak elde edilmiştir.
- Bu sonuç hava ile yapılan doğrudan gazlaştırma sonucu ile kıyaslandığında yaklaşık olarak 10 kat fazla olduğu görülmektedir. Bunun en büyük nedeni ortamda su buharının bulunmasıdır.

Bu çalışmaya ek olarak sentezlenen katalizörlerde farklı metal yüklenerek aktiviteleri test edilebilir. Gazlaştırma (hava oranı, katalizör oranı, vb.), sıvılaştırma (sıcaklık, süre, katalizör oranı, vb.) ve buhar reforminginde (akış besleme oranları, katalizör oranı, vb.) hidrojen verimini arttırmaya yönelik çalışmalar planlanmaktadır.

KAYNAKÇA

- Abe, J. O., Popoola, A. P., Ajenifuja, E., ve Popoola, O. M. (2019). Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(29), 15072-15086.
- Abedi, A., ve Dalai, A. K. (2019). Steam gasification of oat hull pellets over Ni-based catalysts: Syngas yield and tar reduction. *Fuel*, 254, 115585.
- Ahuja, S., ve Jespersen, N. (2005). *Modern Instrumental Analysis*. Elsevier.
- Aliyu, A., Abdulkareem, A. S., Kovo, A. S., Abubakre, O. K., Tijani, J. O., ve Kariim, I. (2017). Synthesize multi-walled carbon nanotubes via catalytic chemical vapour deposition method on fe-ni bimetallic catalyst supported on kaolin. *Carbon Letters*, 21, 33-50.
- Aprianti, N., Faizal, M., Said, M., ve Nasir, S. (2021). Catalytic gasification of oil palm empty fruit bunch by using Indonesian bentonite as the catalyst. *Journal of Applied Engineering Science*, 1-10.
- Aransiola, E., Ehinmitola, E., Adebimpe, A., Shittu, T., ve Solomon, B. (2019). Prospects of biodiesel feedstock as an effective ecofuel source and their challenges. K. Azad içinde, *Advances in Eco-Fuels for a Sustainable Environment* (s. 53-87). Woodhead Publishing.
- Artetxe, M., Nahil, M. A., Olazar, M., ve Williams, P. T. (2010). Steam reforming of phenol as biomass tar model compound over Ni/Al₂O₃ catalyst. *Fuel*, 184, 629-636.
- Augustine, A., Singh, C. J., ve Sekhar, J. (2021). Spent tea waste as a biomass for co-gasification enhances the performance of semi-industrial gasifier working on groundnut shell. *Biomass and Bioenergy*, 105964.
- Augustine, M. A., ve Sekhar, S. J. (2019). Improvement in the calorific value of producer gas from rice husk with addition of spent tea waste as secondary fuel. *Energy & Fuels* 33(12), 12492-12498.
- Ayas, N., ve Esen, T. (2015). Hydrogen Production from Tea Waste. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1-6.

- Ayodele, O. B., ve Abdullah, A. Z. (2019). Exploring kaolinite as dry methane reforming catalyst support: Influences of chemical activation, organic ligand functionalization and calcination temperature. *Applied Catalysis A: General*, 576, 20-31.
- Baerns, M. (2004). *Basic Principles in Applied Catalysis*. Springer.
- Bakanlığı, Tarım. T.C. (2021). *Tütün Teknolojisi*. Tarım ve Orman Bakanlığı Web Sitesi: [https://www.tarimorman.gov.tr/PERGEM/Belgeler/M%C3%BChendis%20\(T%C3%BCt%C3%BCn%20Teknolojisi\).pdf](https://www.tarimorman.gov.tr/PERGEM/Belgeler/M%C3%BChendis%20(T%C3%BCt%C3%BCn%20Teknolojisi).pdf) adresinden alındı (Erişim tarihi: 23.08.2021)
- Bartholomew, C. H., ve Farrauto, R. J. (1997). *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. Wiley.
- Basu, P. (2010). *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*. Academic Press.
- Boudellal, M. (2018). *Power-to-Gas Renewable Hydrogen Economy*. De Gruyter.
- Buddolla, V. (2019). *Recent Developments in Applied Microbiology and Biochemistry*. Academic Press.
- Burhenne, L., Messmer, J., Aicher, T., ve Laborie, M. P. (2013). The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 177-184.
- Camargo, D., ve Sene, L. (2014). Production of ethanol from the hemicellulosic fraction of sunflower meal biomass. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 4(2), 87-93.
- Chakraverty, A., Mujumdar, A. S., Raghavan, G. S., ve Ramaswamy, H. S. (2003). *Handbook of Postharvest Technology Cereals, Fruits, Vegetables, Tea, and Spices*. Marcel Dekker.
- Chan, F. L., ve Tanksale, A. (2014). Review of recent developments in Ni-based catalysts for biomass gasification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 428-438.
- Chang, Y. S., Au, P. I., Mubarak, N. M., Khalid, M., Jagadish, P., Walvekar, R., ve Abdullah, E. C. (2020). Adsorption of Cu (II) and Ni (II) ions from wastewater

- onto bentonite and bentonite/GO composite. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(26), 33270-33296.
- Chen, G., Li, J., Liu, C., Yan, B., Cheng, Z., Ma, W., ve Zhang, H. (2019). Low-Temperature Catalytic Cracking of Biomass Gasification Tar Over Ni/HZSM-5. Waste and Biomass Valorization. *Waste and Biomass Valorization*, 10(4), 1013-1020.
- Chorkendorff, I., ve Niemantsverdriet, J. (2013). *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Germany: Wiley-VCH.
- Christodoulou, C., Grimekis, D., Panopoulos, K. D., Vamvuka, D., Karellas, S., ve Kakaras, E. (2014). Circulating fluidized bed gasification tests of seed cakes residues after oil extraction and comparison with wood. *Fuel*, 132, 71-81.
- Clark, J., ve Deswarte, F. (2015). *Introduction to Chemicals from Biomass*. John Wiley & Sons.
- Cole-Hamilton, D. J., ve Tooze, R. P. (2006). *Catalyst Separation, Recovery and Recycling Chemistry and Process Design*. Springer Netherlands.
- Collinson, S. R., ve Thielemans, W. (2010). The catalytic oxidation of biomass to new materials focusing on starch, cellulose and lignin. *Coordination chemistry reviews*, 254(15-16), 1854-1870.
- Çerçioğlu, M. (2011). Sürdürülebilir tarımda tütün atığı kullanım olanaklar. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 25(2), 101-108.
- Debnath, B., Haldar, D., ve Purkait, M. K. (2021). Potential and sustainable utilization of tea waste: A review on present status and future trends. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106179.
- Demirbas, A. (2009). Hydrogen-rich gases from biomass via pyrolysis and air-steam gasification. *Energy Sources, Part A*, 31(19), 1728-1736.
- Dewangga, P. B., ve Purnomo, C. W. (2019). Pyrolysis of polystyrene plastic waste using bentonite catalyst. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Vol. 399, No. 1, p. 012110.

- Dhyani, V., ve Bhaskar, T. (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable energy*, 129, 695-716.
- Dincer, I., ve Acar, C. (2011). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34), 11094-11111.
- El-Sayed, S. A., ve Mostafa, M. E. (2014). Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG). *Energy Conversion and Management*, 85, 165-172.
- Ertl, G., ve Knözinger, H. W. (1997). *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- Esen, T. (2016). Heterojen Katalizör Sentezi ve Çay Atığından Termokimyasal Süreçler ile Hidrojence Zengin Gaz Ürün Eldesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Esposito, S. (2019). "Traditional" Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts. *Materials*, 1-25.
- FAO. (2021). The Food and Agriculture Organization: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QV> adresinden alındı (Erişim tarihi: 04.01.2021)
- Felder, R. M., Rousseau, R. W., ve Bullard, L. G. (2020). *Elementary principles of chemical processes*. John Wiley & Sons.
- Fernandez, A., Ortiz, L. R., Asensio, D., Rodriguez, R., ve Mazza, G. (2020). Kinetic analysis and thermodynamics properties of air/steam gasification of agricultural waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(4), 103829.
- Frigo, S., Gabbrielli, R., ve Linari, L. (2018). Feasibility study of a CHP plant with steam turbine and biomass gasification for tissue paper production. *Energy Procedia*, 148, 751-757.

- Garcia, L., Benedicto, A., Romeo, E., Salvador, M. L., Arauzo, J., ve Bilbao, R. (2002). Hydrogen production by steam gasification of biomass using Ni-Al coprecipitated catalysts promoted with magnesium. *Energy & Fuels*, 16(5), 1222-1230.
- Gautam, G., Adhikari, S., ve Bhavnani, S. (2010). Estimation of Biomass Synthesis Gas Composition using Equilibrium Modeling. *Energy Fuels*, 2692–2698.
- Glencross, B. (2016). 3 - Understanding the nutritional and biological constraints of ingredients to optimize their application in aquaculture feeds. S. F. Nates içinde, *Aquafeed Formulation* (s. 33-73). Academic Press.
- Gökalp, I., Kaya, O., Keçecioglu, S., ve Boden, D. (2019). A Techno-Economic Feasibility Analysis of The Gasification of Used Tires for Energy Generation in Turkey. *Detritus*, 7, 68-75.
- Guo, Y., Wang, S., Yeh, T., ve Savage, P. E. (2015). Catalytic gasification of indole in supercritical water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166, 202-210.
- Hagen, J. (2015). *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. Wiley-VCH.
- Hakeem, I. G., Aberuagba, F., ve Musa, U. (2018). Catalytic pyrolysis of waste polypropylene using Ahoko kaolin from Nigeria. *Applied Petrochemical Research*, 8(4), 203-210.
- Hamidi, N., Purnami, ve Juliyono, A. R. (2018). The effect of natural bentonite and temperature on gasification of oil palm shell. *In AIP Conference Proceedings*, (Vol. 1983, No. 1, p. 020017).
- Hassan, A., Carbognani-Arambarri, L., Nassar, N. N., Vitale, G., Bartolini, M., ve Pereira-Almao, P. (2017). Catalytic steam gasification of athabasca visbroken residue by NiO–kaolin-based catalysts in a fixed-bed reactor. *Energy & Fuels*, 31(7), 7396-7404.
- Haykiri-Acma, H., Yaman, S., ve Kucukbayrak, S. (2006). Gasification of biomass chars in steam–nitrogen mixture. *Energy Conversion and Management*, 47(7-8), 1004-1013.

- He, Z., Sun, Y., Cheng, S., Jia, Z., Tu, R., Wu, Y., ve Jiang, E. (2021). The enhanced rich H₂ from co-gasification of torrefied biomass and low rank coal: The comparison of dry/wet torrefaction, synergetic effect and prediction. *Fuel*, 287, 119473.
- Hossain, M. Z., Chowdhury, M. B., Alsharari, Q., Jhavar, A. K., ve Charpentier, P. A. (2017). Effect of mesoporosity of bimetallic Ni-Ru-Al₂O₃ catalysts for hydrogen production during supercritical water gasification of glucose. *Fuel Processing Technology*, 159, 55-66.
- Hosseini, M. R., ve Ahmadi, A. (2015). Biological beneficiation of kaolin: A review on iron removal. *Applied Clay Science*, 107, 238-245.
- Huang, Y., Zhao, Y., Hao, Y., Wei, G., Feng, J., Li, W., ve Nimmo, W. (2019). A feasibility analysis of distributed power plants from agricultural residues resources gasification in rural China. *Biomass and Bioenergy*, 121, 1-12.
- Islam, M. W. (2020). A review of dolomite catalyst for biomass gasification tar removal. *Fuel*, 267, 117095.
- Ismail, T. M., ve Abd El-Salam, M. (2017). Parametric studies on biomass gasification process on updraft gasifier high temperature air gasification. *Applied Thermal Engineering*, 112, 1460-1473.
- Jaroniec, M., Kruk, M., ve Sayari, A. (2017). Adsorption methods for characterization of surface and structural properties of mesoporous molecular sieves, Volume 117. P. Fornasiero, & M. Cargnello içinde, *Studies in Surface Science and Catalysis* (s. 325-332). Elsevier.
- Jeong, Y. S., Choi, Y. K., Park, K. B., ve Kim, J. S. (2019). Air co-gasification of coal and dried sewage sludge in a two-stage gasifier: Effect of blending ratio on the producer gas composition and tar removal. *Energy*, 185, 708-716.
- Jong, W. D., ve Ommen, J. R. (2014). *Biomass as a Sustainable Energy Source for the Future: Fundamentals of Conversion Processes*. Wiley.
- Kanatlı, T. K. (2019). Ayçekirdeği küspesinin gazlaştırılmasıyla hidrojen zengin gaz üretimi ve Aspen simülasyonu. *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir: Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü.

- Kanatli, T. K., ve Ayas, N. (2019). Gasification of sunflower seed pulp for the synthesis of hydrogen-rich products. *International Journal of Smart Grid and Clean Energy*, 226-230.
- Karadeniz, S. (2019). Tütün atığından hidrojen zengin gaz üretiminde termokimyasal dönüşüm parametrelerinin belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir: Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Karadeniz, S., ve Ayas, N. (2018). Effect of Reaction Time and Air Flow Rate on the Yield of Hydrogen Obtained from the Gasification of Tobacco Waste. *Journal of Clean Energy Technologies*, 6(5), 366-370.
- Karnjanakom, S., Guan, G., Asep, B., Du, X., Hao, X., Samart, C., ve Abudula, A. (2015). Catalytic steam reforming of tar derived from steam gasification of sunflower stalk over ethylene glycol assisting prepared Ni/MCM-41. *Energy Conversion and Management*, 98, 359-368.
- Kaya, D., Kılıç, F. Ç., Baban, A., ve Dikeç, S. (2008). Administrative, institutional and legislative issues on agricultural waste exploitation in Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2), 417-436.
- Knözinger, H., ve Kochloefl, K. (2003). *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*. Germany: Wiley.
- Kumar, A., ve Lingfa, P. (2020). Sodium bentonite and kaolin clays: Comparative study on their FT-IR, XRF, and XRD. *Materials Today: Proceedings*, 22, 737-742.
- Lajara, J. R., Diaz, U., ve Quidiello, R. D. (1990). Definite Influence of Location and Climatic Conditions on the Fatty Acid Composition of Sunflower Seed Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 67(10), 618-623.
- Lapuerta, M., Hernández, J. J., Pazo, A., ve López, J. (2008). Gasification and co-gasification of biomass wastes: Effect of the biomass origin and the gasifier operating conditions. *Fuel processing technology*, 89(9), 828-837.
- Le Page, J. F. (1987). *Applied Heterogeneous Catalysis: Design, Manufacture, Use of Solid Catalysts*. France: Technip Editions.

- Liao, Y., Deng, F., ve Xiao, B. (2019). Hydrogen-rich gas production from catalytic gasification of pine sawdust over Fe-Ce/olivine catalyst. *International Journal of Energy Research*, 43(13), 7486-7495.
- Madenoglu, T. G., Kurt, S., Sağlam, M., Yüksel, M., Gökkaya, D., ve Ballice, L. (2012). Hydrogen production from some agricultural residues by catalytic subcritical and supercritical water gasification. *The Journal of Supercritical Fluids*, 67, 22-28.
- Maged, A., Kharbush, S., Ismael, I. S., ve Bhatnagar, A. (2020). Characterization of activated bentonite clay mineral and the mechanisms underlying its sorption for ciprofloxacin from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(26), 32980-32997.
- Martínez-Force, E., Dunford, N. T., ve Salas, J. J. (2015). *Sunflower: chemistry, production, processing, and utilization*. Elsevier.
- Mohan, D., Pittman Jr, C. U., ve Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & fuels*, 20(3), 848-889.
- Molino, A., Chianese, S., ve Musmarra, D. (2016). Biomass gasification technology: The state of the art overview. *Journal of Energy Chemistry*, 10-25.
- Mukhtar, A., Ullah, H., ve Mukhtar, H. (2007). Fatty acid composition of tobacco seed oil and synthesis of alkyd resin. . *Chinese Journal of Chemistry*, 25(5), 705-708.
- Naderi, M. (2015). Surface Area: Brunauer–Emmett–Teller (BET). E. S. Tarleton içinde, *Progress in Filtration and Separation* (s. 585-608). Academic Press.
- Naqvi, S. R., Naqvi, M., Taqvi, S. A., Iqbal, F., Inayat, A., Khoja, A. H., ve Amin, N. A. (2021). Agro-industrial residue gasification feasibility in captive power plants: A South-Asian case study. *Energy*, 214, 118952.
- Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajadi, S. M., ve Issaabadi, Z. (2019). Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications, Volume 28. M. Nasrollahzadeh, M. Sajjadi, S. M. Sajadi, Z. Issaabadi, & M. Atarod içinde, *Interface Science and Technology* (s. 199-322). Elsevier.
- Niemantsverdriet, J. W. (2007). *Spectroscopy in Catalysis*. Wiley-VCH.

- Nikolaidis, P., ve Poullikkas, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and sustainable energy reviews*, 67, 597-611.
- Parascanu, M. M., Sandoval-Salas, F., Soreanu, G., Valverde, J. L., ve Sanchez-Silva, L. (2017). Valorization of Mexican biomasses through pyrolysis, combustion and gasification processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 509-522.
- Patra, T. K., ve Sheth, P. N. (2015). Biomass gasification models for downdraft gasifier: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 583-593.
- Pattanayak, S., Hauchhum, L., Loha, C., ve Sailo, L. (2021). Feasibility study of biomass gasification for power generation in Northeast India. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-13.
- Peng, W. X., Wang, L. S., Mirzaee, M., Ahmadi, H., Esfahani, M. J., ve Fremaux, S. (2017). Hydrogen and syngas production by catalytic biomass gasification. *Energy Conversion and Management*, 135, 270-273.
- Rakesh, S. D. (2018). A critical assessment of tar generated during biomass gasification -Formation, evaluation, issues and mitigation strategies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1045-1064.
- Rapagnà, S., Jand, N., Kiennemann, A., ve Foscolo, P. U. (2000). Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles. *Biomass and bioenergy*, 19(3), 187-197.
- Regalbuto, J. (2007). *Catalyst Preparation Science and Engineering*. CRC Press.
- Ren, J., Cao, J., Zhao, X., Yang, F., ve Wei, X. (2019). Recent advances in syngas production from biomass catalytic gasification: A critical review on reactors, catalysts, catalytic mechanisms and mathematical models . *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 109426.
- Richardson, J. T. (1989). *Principles of catalyst development*. New York: Springer Science+Business Media, LLC .
- Robinson, J. W., Frame, E. S., ve Frame II, G. M. (2005). *Undergraduate Instrumental Analysis*. New York: Marcel Dekker.

- Rouessac, F., ve Rouessac, A. (2007). *Chemical Analysis Modern Instrumentation Methods and Techniques*. Wiley.
- Satterfield, C. N. (1996). *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. Florida: Krieger Publishing Company.
- Shahbaz, M., Yusup, S., Inayat, A., Patrick, D. O., ve Ammar, M. (2017). The influence of catalysts in biomass steam gasification and catalytic potential of coal bottom ash in biomass steam gasification: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 468-476.
- Shukla, A. K., ve Iravani, S. (2019). *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*. Elsevier.
- Silva, I. P., Lima, R. M., Silva, G. F., Ruzene, D. S., ve Silva, D. P. (2019). Thermodynamic equilibrium model based on stoichiometric method for biomass gasification: A review of model modifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 109305.
- Sindhu, R., Binod, P., ve Pandey, A. (2015). *Industrial Biorefineries & White Biotechnology*. Elsevier.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., ve Crouch, S. R. (2018). *Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning.
- Sulaiman, F., Suhendi, E., Prastuti, N., ve Choir, O. A. (2019). The Effect of Temperature and Time of Gasification Process and The Addition of Catalyst to The Composition of The Combustible Gas from The Wastes of Tobacco Leaves With Gasifier Updraft. *FLYWHEEL: Jurnal Teknik Mesin Untirta*, 1-8.
- Taşar, Ş., ve Özer, A. (2020). . A comparative study of hemicellulose isolation with hot water, alkaline, and delignification methods from tea leaf brewing waste. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-14.
- Thomas, J. M., ve Thomas, W. J. (2015). *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH.
- Thomas, S., ve Maria, H. J. (2017). *Progress in Rubber Nanocomposites*. Woodhead Publishing.

- Trimm, D. L. (1991). Thermal stability of catalyst supports. *Studies in Surface Science and Catalysis* (68), 29-51.
- Tursi, A. (2019). A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Research Journal*, 6(2), 962-979.
- Upadhyay, T. P., Shahi, C., Leitch, M., ve Pulkki, R. (2012). Economic feasibility of biomass gasification for power generation in three selected communities of northwestern Ontario, Canada. *Energy Policy*, 44, 235-244.
- Uzun, B. B., Apaydin-Varol, E., Ateş, F., Özbay, N., ve Pütün, A. E. (2010). Synthetic fuel production from tea waste: Characterisation of bio-oil and bio-char. *Fuel*, 176-184.
- Wan Ab Karim Ghani, W. A., Moghadam, R. A., Salleh, M. A., ve Alias, A. B. (2009). Air gasification of agricultural waste in a fluidized bed gasifier: hydrogen production performance. *Energies*, 2(2), 258-268.
- Wang, H., Li, C., Peng, Z., ve Zhang, S. (2011). Characterization and thermal behavior of kaolin. *ournal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105(1), 157-160.
- Watson, J., Zhang, Y., Si, B., Chen, W., ve Souza, R. (2018). Gasification of biowaste: A critical review and outlooks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1-17.
- Wilson, K., ve Lee, F. A. (2014). *Heterogeneous Catalysts for Clean Technology Spectroscopy, Design and Monitoring*. Wiley-VCH.
- Worasith, N., Goodman, B. A., Neampan, J., Jeyachoke, N., ve Thiravetyan, P. (2011). Characterization of modified kaolin from the Ranong deposit Thailand by XRD, XRF, SEM, FTIR and EPR techniques. *Clay Minerals*, 46(4), 539-559.
- Wu, C., ve Williams, P. T. (2010). Investigation of coke formation on Ni-Mg-Al catalyst for hydrogen production from the catalytic steam pyrolysis-gasification of polypropylene. *Applied Catalysis B Environmental*, 96(1-2), 198-207.
- Wu, C., ve Williams, P. T. (2011). Nickel-based catalysts for tar reduction in biomass gasification. *Biofuels*, 2(4), 451-464.

- Wu, C., Wang, Z., Huang, J., ve Williams, P. T. (2013). Pyrolysis/gasification of cellulose, hemicellulose and lignin for hydrogen production in the presence of various nickel-based catalysts. *Fuel*, 106, 697-706.
- Yang, Y., Jin, S., Lin, Y., Huang, S., ve Yang, H. (2012). Catalytic gasification of tobacco rob in steam–nitrogen mixture: Kinetic study and fuel gas analysis. *Energy*, 44(1), 509-514.
- Yanik, J., Ebale, S., Kruse, A., Saglam, M., ve Yüksel, M. (2007). Biomass gasification in supercritical water: Part 1. Effect of the nature of biomass. *Fuel* 86(15), 2410-2415.
- Yanik, J., Ebale, S., Kruse, A., Saglam, M., ve Yüksel, M. (2008). Biomass gasification in supercritical water: II. Effect of catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(17), 4520-4526.
- Yoon, S. J., Choi, Y. C., ve Lee, J. G. (2010). Hydrogen production from biomass tar by catalytic steam reforming. *Energy Conversion and Management*, 51(1), 42-47.
- Zarringhalami, S., Sahari, M. A., Barzegar, M., ve Hamidi-Esfehani, Z. (2011). Changes in oil content, chemical properties, fatty acid composition and triacylglycerol species of tea seed oil during maturity period. *Journal of Food Biochemistry*, 35(4), 1161-1169.
- Zhang, Y., Xu, P., Liang, S., Liu, B., Shuai, Y., ve Li, B. (2019). Exergy analysis of hydrogen production from steam gasification of biomass: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(28), 14290-14302.
- Zhirong, L., Uddin, M. A., ve Zhanxue, S. (2011). FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu (II)-loaded Na-bentonite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79(5), 1013-1016.
- Zhou, B., Dichiar, A., Zhang, Y., Zhang, J., ve Zhou, Q. (2018). Tar formation and evolution during biomass gasification: An experimental and theoretical study. *Fuel*, 944-953.
- Zohuri, B. (2019). *Hydrogen Energy Challenges and Solutions for a Cleaner Future*. Springer.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Elif Ece Çağlı

Yabancı Dil: İngilizce

Eğitim ve Mesleki Geçmişi

- 2019, Eskişehir Teknik Üniversite, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği (%30 İngilizce)
- 2022, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği

Yayımları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri

- 2020, Sözlü bildiri (Online), 5th International Conference on Sustainable and Renewable Energy Engineering (ICSREE) “Hydrogen Production Through Gasification of Whey”, Paris, France.
- Çağlı, E. E., Kanatlı, T. K., Karadeniz, S., & Ayas, N. (2020). Hydrogen production through gasification of whey. In E3S Web of Conferences (Vol. 181, p. 01001). EDP Sciences.
- 2021, Sözlü bildiri (Online), 3rd Bioenergy Symposium “Hydrogen Production from Agricultural Waste Using Bentonite-Supported Catalyst” Turkey
- Çağlı, E.E., & Ayas, N. (2021). Hydrogen Production from Agricultural Waste Using Bentonite-Supported Catalyst. Bioenergy Studies, 1, 007-013. <http://doi.org/10.51606/bes.2021.2>
- 2021, Sözlü Bildiri, Elif Ece Çağlı, Nezihe Ayas, Hydrogen Production from Agricultural Waste, 5th International Hydrogen Technologies Congress, May 26-28, 2021