

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÇEŞİTLİ KATALİZÖRLERİN HİDROTERMAL BİYOKÜTLE
DÖNÜŞÜMÜNDEN ELDE EDİLEN GAZ FAZIN VERİMİNE VE BİLEŞİMİNE
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Mustafa KARATOK

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

2012

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇEŞİTLİ KATALİZÖRLERİN HİDROTERMAL BİYOKÜTLE DÖNÜŞÜMÜNDEN ELDE EDİLEN GAZ FAZIN VERİMİNE VE BİLEŞİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Mustafa KARATOK

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Muammer CANEL

Bu çalışmada birçok gerçek biyokütlenin yapısında bulunan selülozun hidrotermal yöntemle bozunmasından elde edilen gaz fazın içeriği yanında Na_2CO_3 , ZSM-5, kırmızı çamur ve silika destekli nikel katalizörlerinin elde edilen bu gaz fazın verimine ve bileşimine etkisi incelenmiştir. 350 °C’de kritik altı koşullarda yapılan deneylerin yanında sıcaklığın parçalanmaya etkisini bulabilmek amacıyla aynı deneyler 200 °C ve 275 °C’de tekrar edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen en fazla hidrojen miktarı belirlenmiş ve bu deney şartları, gerçek bir atık biyokütle olan pirinaya da uygulanmıştır. Model biyokütle olarak selülozun yanında selülozun monomeri olan glikoz da kullanılmıştır. Böylece selülozun parçalanma yolunun gaz ürünlere etkisi de ortaya konmuştur. Hidrotermal dönüşüm sonucu elde edilen gaz ürünlerin analizi mikro GC analiz cihazıyla yapılmıştır. Gaz ürün oluşumuyla ilgili yapılan yorumları desteklemek amacıyla, optimum şartlarda yapılan deneylerden elde edilen sıvı faza TOC analizi, katı faza da elementel analiz yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda silika destekli nikel katalizörünün hidrotermal biyokütle dönüşümünden elde edilen hidrojen miktarını büyük ölçüde artırdığı görülmüştür. Yapılan bu çalışma, kullanım alanı kısıtlı olan atık durumdaki biyokütlelerden temiz bir enerji kaynağı olan hidrojen elde edilmesi açısından oldukça önemlidir.

Temmuz 2012, 61 sayfa

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, Hidrojen, Hidrotermal dönüşüm

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF THE CATALYTIC EFFECT OF VARIOUS CATALYSTS ON THE YIELD AND THE COMPOSITION OF GASEOUS PRODUCTS OBTAINED FROM THE HYDROTHERMAL CONVERSION OF BIOMASS

Mustafa KARATOK

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Muammer CANEL

In this study, it is investigated the yield and the composition of gaseous products obtained from the hydrothermal conversion of cellulose that is found in various real biomasses. Besides, the effect of Na_2CO_3 , ZSM-5, red mud and nickel on silica catalysts on the gas yield and the composition of gaseous products is also studied. Experiments are conducted at 350 °C under sub-critical conditions and additional experiments are replicated at 200 °C and 275 °C on the purpose of observing the effect of the temperature on the degradation of biomass. As a result of experiments, the highest amount of hydrogen is obtained and the same experimental conditions are applied to olive bagasse which is a real waste biomass. In addition with cellulose, glucose which is the monomer of cellulose is used as a model biomass. Thus, it is demonstrated the effect of degradation pathway of cellulose on the gaseous products. The analysis of gaseous products obtained from hydrothermal conversion was conducted via micro-GC analysis device. TOC analysis and elemental analysis are performed on the liquid and solid phase obtained from experiments conducted under optimal conditions, respectively, to support the explanation about formation of gaseous products. It is observed that the nickel on silica catalysts increases the amount of hydrogen obtained from hydrothermal biomass conversion dramatically. The present experiment contributes the research on obtaining hydrogen, which is a clean energy source, from real biomass waste and have limited area to use.

July 2012, 61 pages

Key Words: Biomass, Hydrogen, Hydrothermal conversion

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim sırasında bana destek olan ve tez çalışmalarım için laboratuvar ortamını bana sağlayan danışman hocam sayın Prof. Dr. Muammer CANEL'e; her türlü desteğini ve bilgisini benden esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Ali SINAĞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans eğitimim sırasında da maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen babam Fatih KARATOK ve annem Feray KARATOK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında her türlü desteğiyle yanımda olan Zahide PAMİR ve Efe ŞENSOY'a; tecrübeleriyle bana destek olan sayın hocam Dr. Mehtap YAKUT'a; yaşadığım zor durumlarda manevi olarak bana hep destek olan Ceren UĞURLAR ve Ebru DAĞDELEN'e; tez çalışmalarımı yürütürken bana yardımcı olan Kıvanç AYDINCAK'a ve laboratuvarı paylaştığım arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Mustafa KARATOK

Ankara, Temmuz 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Enerji.....	4
2.2 Yenilenemeyen Enerji Kaynakları	6
2.2.1 Fosil yakıtlar	6
2.2.2 Nükleer enerji.....	7
2.3 Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	8
2.3.1 Güneş enerjisi	10
2.3.2 Rüzgar enerjisi	11
2.3.3 Jeotermal enerji.....	12
2.3.4 Hidroelektrik enerji	14
2.3.5 Hidrojen enerjisi	15
2.3.6 Dalga enerjisi	16
2.3.7 Biyokütle enerjisi.....	16
2.4 Biyokütle ve Biyokütle Uygulanan Dönüşüm Yöntemleri.....	18
2.4.1 Yakma	20
2.4.2 Piroлиз	21
2.4.3 Gazlaştırma.....	21
2.4.4 Sıvılaştırma	22
2.4.5 Hidrotermal yöntem	22
2.4.5.1 Hidrotermal gazlaştırma	23
2.5 Kritik Altı ve Üstü Suyun Özellikleri.....	24
2.5.1 Karışabilirlik	24
2.5.2 Dielektrik sabiti	25
2.5.3 İyonlar çarpımı.....	25
2.5.4 Taşınım özellikleri.....	26
2.5.5 Radikallerin çarpışma sıklığı	26
2.5.6 Dipol moment	26
2.5.7 Hidrojen bağları.....	27
2.6 Model Biyokütle Olarak Selüloz ve Glikoz.....	27
2.7 Gerçek Biyokütle: Pirina.....	29
2.8 Deneylerde Kullanılan Katalizörlerin Genel Özellikleri.....	30
2.8.1 Sodyum karbonat (Na_2CO_3).....	30
2.8.2 Silika destekli nikel katalizörü.....	32
2.8.3 Zeolit (ZSM-5)	33
2.8.4 Kırmızı çamur	33
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
3.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler	35
3.2 Hidrotermal Dönüşüm Sistemi	35
3.3 Deneylerin Yapılışı.....	36
3.4 Gaz, Sıvı ve Katı Fazın İncelenmesinde Kullanılan Analiz Yöntemleri	37

3.4.1 Mikro Gaz Kromatografisi (micro GC).....	37
3.4.2 Toplam organik karbon (TOC) analizi.....	38
3.4.3 Elementel analiz	39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	40
4.1 Selüloz Sonuçları.....	40
4.2 Glikoz Sonuçları.....	47
4.3 Pirina Sonuçları.....	51
4.4 Sıvı ve Katı Fazların Analizi	54
5. SONUÇLAR	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ.....	61

SİMGELER DİZİNİ

Btu	British thermal unit
DAC	Diamond Anvil Cell
GC	Gas Chromatography
Gwe	Gigawatt electric
MW	Megawatt
TC	Total carbon
TCD	Thermal conductivity detector
Tep	Ton eşdeğer petrol
TIC	Total inorganic carbon
TOC	Total organic carbon

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1 Dünya enerji tüketim miktarları, 2005-2030	4
Şekil 2. 2 Dünya enerji kaynaklı CO ₂ emisyonu, 2005-2030	5
Şekil 2. 3 Enerji kaynaklarının çeşitleri	6
Şekil 2. 4 Kritik şartlara yaklaştıkça selülozun çözünmesi.....	28
Şekil 2. 5 Selülozun iki farklı yoldan bozunma mekanizması	29
Şekil 2. 6 Selülozun parçalanmasına Na ₂ CO ₃ 'ın etkisi	31
Şekil 3. 1 Hidrotermal dönüşüm sistemi	35
Şekil 4. 1 Selülozun hidrotermal dönüşümünden elde edilen gaz verimine kırmızı çamur, ZSM-5 ve Na ₂ CO ₃ katalizörlerinin etkisi	41
Şekil 4. 2 Selülozun hidrotermal dönüşümünden elde edilen gazın bileşimine kırmızı çamur, ZSM-5 ve Na ₂ CO ₃ katalizörlerinin etkisi	42
Şekil 4. 3 Çeşitli oranlarda silika destekli nikel katalizörüyle yapılan deneylerin gaz verimleri	44
Şekil 4. 4 Çeşitli oranlardaki silika destekli nikel katalizörünün 350 °C'de gaz bileşimine etkisi	45
Şekil 4. 5 Silika destekli nikel katalizörünün hidrojen miktarına etkisinin sıcaklığa bağılılığı	46
Şekil 4. 6 Silika destekli nikel katalizörünün ve sıcaklığın metan oluşumuna etkisi	47
Şekil 4. 7 Glikozun hidrotermal dönüşümünden elde edilen gazın verimine katalizörlerin etkisi.....	48
Şekil 4. 8 Glikozun hidrotermal dönüşümünden elde edilen gazın bileşimine katalizörlerin etkisi.....	49
Şekil 4. 9 Belirlenen optimum şartlarda selüloz ve glikozun hidrotermal bozunmasından elde edilen gaz verimlerinin ve bileşimlerinin karşılaştırılması	51
Şekil 4. 10 Pirinanın hidrotermal dönüşümünden elde edilen gaz verimlerinin sıcaklıkla değişimi	52
Şekil 4. 11 Pirinanın 350 °C'de hidrotermal dönüşümünden elde edilen gaz bileşimlerinin katalizör miktarıyla değişimi.....	53
Şekil 4. 12 Selüloz ve pirinanın hidrotermal dönüşümünden elde edilen gazın bileşimine % 10 silika destekli nikel katalizörünün etkisi.....	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2. 1 Yenilenebilir enerji kaynakları türleri ve kullandıkları yakıtlar	9
Çizelge 2. 2 Yenilenebilir enerji kaynakları türlerine göre 2040 yılına kadar enerji tahminleri	10
Çizelge 2. 3 Türkiye'de biyokütleden enerji üretimi, 1999-2025	18
Çizelge 4. 1 Selüloz deneylerinden elde edilen % gaz verimleri ve g selüloz başına mmol gaz bileşimleri.....	40
Çizelge 4. 2 Silika destekli nikel katalizörünün selülozun hidrotermal dönüşümünden elde edilen gazın verimine ve bileşimine etkisi	43
Çizelge 4. 3 Glikozun hidrotermal dönüşümünden elde edilen gazın verimine ve bileşimine çeşitli katalizörlerin etkisi.....	48
Çizelge 4. 4 Pirinanın hidrotermal dönüşümünden elde edilen gaz verimleri	52
Çizelge 4. 5 Pirinanın 350 °C’de hidrotermal dönüşümünden elde edilen gaz bileşenleri (mmol).....	53
Çizelge 4. 6 Sıvı fazların TOC sonuçları ve karbon miktarları.....	54
Çizelge 4. 7 Kullanılan biyokütlelerin elementel analiz sonuçları	55

1. GİRİŞ

Enerji, doğa ve toplum arasındaki etkileşimin temel unsurudur ve toplumların ekonomik gelişimi için önemli bir girdi olarak kabul edilmektedir. Zehirli ve ekosistemi bozan maddelerin sürekli olarak artması, bazı bölgeleri ve dolayısıyla da dünyamızı önemli ölçüde etkilemektedir. Asit yağmurları, küresel ısınma, ozon tabakasının incilmesi gibi birçok çevresel problem, enerjinin üretimi, dönüşümü ve kullanımından kaynaklanmaktadır. Son yirmi yılda çevresel problemler gözle görülür biçimde artmıştır ve buna, dünya nüfusunun, tüketimin ve endüstriyel faaliyetlerin artması sebep olmuştur. 1970’li yıllara kadar çevresel kirlenme, SO_2 , NO_x , CO gibi alışlagelmiş kirliliklerin analiziyle kontrol ediliyordu. Günümüzde ise bu kontrol, zehirli kimyasal maddelerin ve CO_2 gibi küresel kirleticilerin kontrolünü de içerecek şekilde genişletilmiştir.

Asit yağmurları, SO_x ve NO_x gazlarının salınımının artmasıyla bu gazların su ve havadaki oksijen ile reaksiyona girip sülfürik ve nitrik asit oluşumuyla meydana gelmektedir. SO_x ve NO_x gazlarının yanında uçucu organik bileşikler, klorürler gibi diğer bileşikler de atmosferde çeşitli kimyasal dönüşümlere katılıp asit yağmurlarına ve hava kirliliğine sebep olmaktadır. Asit yağmurları, göllerin, akarsuların ve yeraltı sularının asitliğini artırmakta, bitkilerin aşırı asite maruz kalıp zehirlenmesine sebep olmakta, ormanlara, tarım ürünlerine, balıklara ve su yaşamındaki diğer canlılara zarar vermekte, binaların ve metal yapıların aşınmasına sebep olmaktadır. Bu problemin çözümü için SO_2 ve NO_x gazlarının ve diğer kirleticiler bileşiklerin salınımının kontrol edilmesi gerektiği açıktır.

Atmosferdeki stratosfer tabakasında bulunan ozon tabakası, ultraviyole ve kızılötesi ışınları absorplayarak yeryüzü için koruyucu bir rol oynamaktadır. Halojenli organik bileşiklerin ve NO_x gazlarının salınımı, ozon tabakasında bölgesel incelmelere sebep olmaktadır. Ozon tabakasının incilmesiyle yeryüzüne ulaşan zararlı ultraviyole ışın miktarı artmakta ve bu da cilt kanserine, gözlerimizin ve diğer biyolojik türlerin zarar görmesine sebep olmaktadır.

Küresel ısınma olarak da bilinen sera etkisi, CO₂, CH₄, halojenler, N₂O, ozon, peroksiasetilnitrat gibi sera gazlarının salınımı sonucu yeryüzünün sıcaklığının artmasıdır. Sera gazı etkisinin yaklaşık % 50'si CO₂'den kaynaklanmaktadır. Sera gazlarının yoğunluğunun artması, yeryüzünden yansıyan ısının uzaklaşmasını engelleyerek yeryüzünün sıcaklığının artmasına sebep olmaktadır. Geçtiğimiz yüzyılda yeryüzünün sıcaklığı yaklaşık 1 °C artmıştır ve bunun sonucunda deniz seviyesi yaklaşık olarak 20 cm artmıştır.

Yeryüzünü ve canlıları ciddi boyutlarda etkileyen bu küresel sorunların ortadan kaldırılması için çeşitli çözümler bulunmaktadır. Bu çözümlerden bir tanesi de enerji üretimi için fosil yakıtlar yerine hidrojen enerjisinin kullanımıdır. Hidrojen, gelecek için en umut verici enerji kaynağıdır. Hidrojen, elektrik elde etmek için bir yakıt hücresinde kullanıldığında ya da hava ile yakıldığında oluşan ürünler sadece su ve çok küçük miktarda NO_x'tur.

Hidrojen yenilenebilirdir ve su, fosil yakıtlar, biyokütle gibi birçok bileşikte bulunmaktadır. Evrendeki en bol element olmasına rağmen atmosferde tek başına çok az miktarda bulunmaktadır. Hidrojen, kimyasal bileşiklerin yapısına bağlı şekilde bulunduğu için hidrojeni bu bileşiklerden elde etmek gerekmektedir. Bu sebeple hidrojenin en etkili biçimde elde edilebilmesi büyük önem kazanmaktadır.

Fosil yakıtların yenilenebilir olmayışının yanısıra pahalı olması da hidrojenin ucuz bir şekilde elde edilmesi gerektiğinin önemini vurgulamaktadır. Günümüzde hidrojenin yakıt olarak kullanımı diğer yakıtlara göre daha pahalıdır. Hidrojen üretim tesisleri için kullanılacak olan ısı ve elektriğin bile fosil yakıtlardan elde ediliyor olması, hidrojen üretiminin maliyetini artırmakta ve hidrojenin farklı yollardan elde edilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır.

Odunsal atıklar, zirai mahsüllerin atık yan ürünleri, hayvan atıkları, kentsel atıklar gibi atık biyokütlelerden çeşitli yollarla hidrojen elde edilebilmesi, hidrojen üretiminin fosil yakıtlara bağıllığını ortadan kaldırmıştır. Ayrıca enerji için biyokütle kullanımı, fosil yakıtlara göre daha az gaz salınımı anlamına gelmektedir. Atık biyokütlelerden

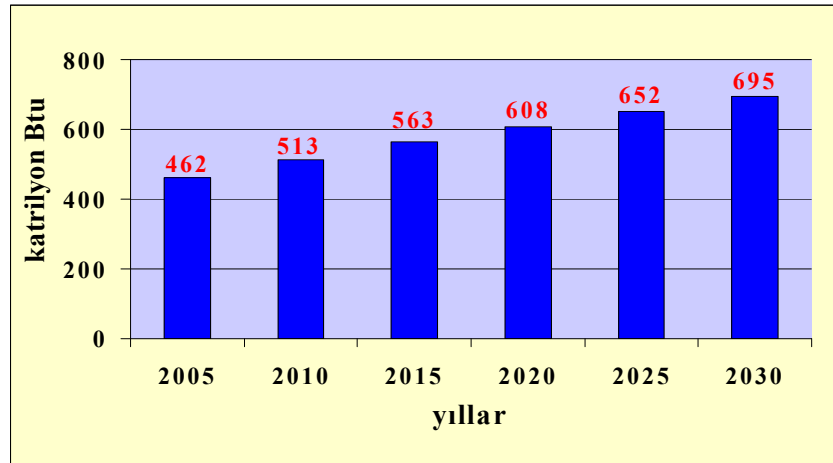
doğrudan yakma teknikleriyle düşük verimle ısı enerjisi elde edilmektedir. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte biyokütlelerden hidrojen elde edilmesine yönelik yapılan çalışmalar, hidrojeni ucuz ve verimli bir şekilde elde etmeye yöneliktir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Enerji

İnsanların ihtiyaçlarının karşılanmasında ve gelişmenin sağlıklı olarak sürdürülmesinde gerekli olan enerji; özellikle sanayi, konut ve ulaştırma gibi sektörlerde kullanılmaktadır. Ancak yaşantımızdaki vazgeçilmez yararlarının yanı sıra enerji elde edilirken üretim, çevrim, taşınım ve tüketim esnasında büyük oranda çevre kirlenmesine de yol açılmaktadır (Anonim 2004).

Dünya enerji tüketimi; nüfus artışı ve sanayileşmede yaşanan gelişmelerle orantılı olarak hızla artmaktadır. 2005 yılında 462 katrilyon Btu olan dünya enerji tüketiminin % 50’lik bir artışla 2030 yılında 695 katrilyon Btu’ya ulaşacağı öngörülmektedir (Şekil 2.1) (Anonymous 2008).

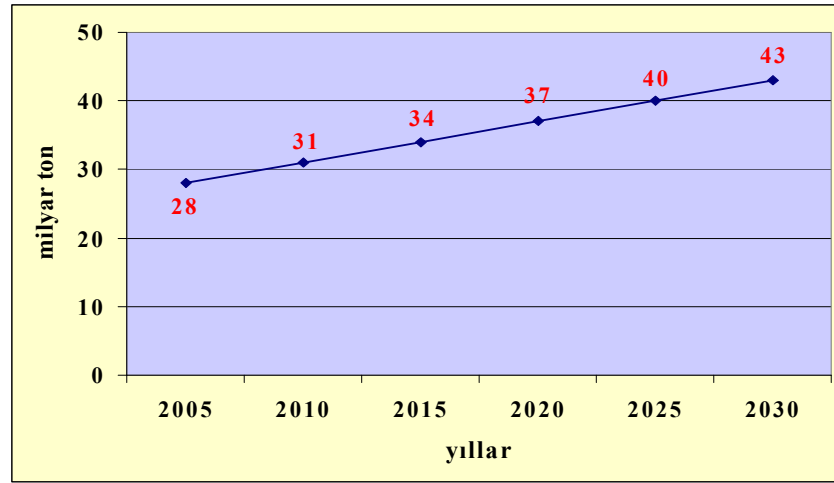


Şekil 2. 1 Dünya enerji tüketim miktarları, 2005-2030

Nüfus artışına ve sanayinin gelişmesine paralel olarak kurulan büyük ölçekli enerji üretim ve çevrim sistemleri, ekolojik dengeyi büyük ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle çevre sorunları ulusal olduğu gibi uluslararası nitelikler de taşımaktadır. Çevre sorunlarını gidermek için, gerekli tedbirlerin alınmasında, uluslararası işbirliğinin rolü önem kazanmaktadır (Anonim 2004).

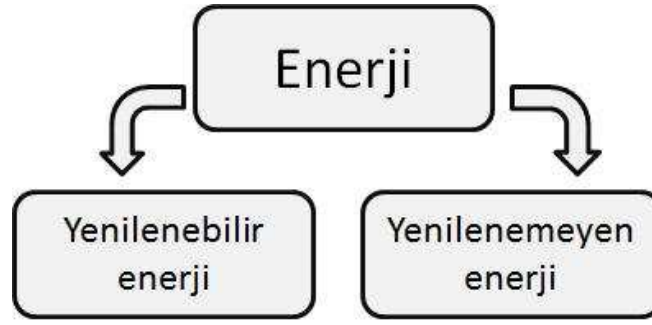
Dünyada tüketilen enerjinin büyük bölümü fosil yakıtlar kullanılarak sağlanmaktadır. 2005 yılı dünya enerji tüketimine yönelik kullanılan kaynaklar arasında petrolün payı % 38 ile önde gelmektedir. Petrolü % 26'lık pay ile kömür, % 23'lük pay ile doğal gaz izlemektedir. 2030 yılına yönelik yapılan tahminlerde enerji tüketiminin büyük bölümünün fosil yakıtlar tarafından sağlanmaya devam edeceği öngörülmektedir (Anonymous 2008).

Fosil yakıtların yanması sonucu atmosfere salınan CO₂ ve diğer gazlar çevre kirliliğinin yanı sıra oluşturdıkları sera etkisi sonucu küresel ısınma ve iklim değişikliklerine neden olmaktadır. Şekil 2.2'de görüldüğü gibi 2005 yılında 28 milyar ton olarak gerçekleşen dünya enerji kaynaklı CO₂ emisyonunun 2030 yılında 43 milyar tona ulaşacağı öngörülmektedir (Energy Information Administration, 2008). CO₂ emisyonundaki artıştan kaynaklanan küresel ısınma ve iklim değişikliği, insanlık için yaşamsal öneme sahip su kaynakları, tarım ve doğa açısından tehdit oluşturmaktadır.



Şekil 2. 2 Dünya enerji kaynaklı CO₂ emisyonu, 2005-2030

Enerji kaynakları yenilenemeyen ve yenilenebilir enerji kaynakları olmak üzere iki kısımda incelenebilir (Şekil 2.3).



Şekil 2. 3 Enerji kaynaklarının çeşitleri

Yenilenemeyen enerji kaynakları arasında; kömür, petrol ve petrol ürünleri, doğalgaz ve nükleer enerji gösterilebilir. Yenilenebilir enerji kaynaklarında ise rüzgar, hidrolik, jeotermal, güneş ve biyokütle enerjisi ön sıralarda yer almaktadır.

Dünyada büyük ölçüde yenilenemeyen enerji kaynaklarının kullanılıyor olması, çevre sorunlarını önemli ölçüde artırmıştır. Bu nedenle çevresel etkileri az olan yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik her bakımdan avantajlı olmaktadır. Ancak bazı teknik sorunların çözümlenebilmesi için zamana ihtiyaç vardır ve bu da söz konusu geçişin oldukça uzun bir süre olacağını göstermektedir.

2.2 Yenilenemeyen Enerji Kaynakları

2.2.1 Fosil yakıtlar

Fosil yakıtlardan biri olan petrol, sınırlı rezerve sahiptir ve petrolün 21. yüzyılın ilk çeyreğinden sonra azalan üretimi ve artan fiyatı nedeniyle petrol kullanımı düşüş gösterecektir. Ayrıca doğalgazın 200 yıllık bir ömrünün kalması, kömürün ise 3000 yıl kadar yetebileceği düşünüldüğünde en kirlетici enerji kaynağı kömür olmasına rağmen yinede en uzun kullanılabilecek kaynağın kömür olduğu görülmektedir. Fakat belirtilen bu kaynakların tüketiminin çevreye vereceği zararlar ve bu zararların etkileri çok büyük olacaktır (Anonim 2004).

Fosil yakıtların yanması ve özellikle ormanların giderek azalmasıyla havadaki CO₂'in diğer bazı gazlarla birlikte sera etkisi yaparak, güneş ışınlarını yeryüzüne yakın bir yerde tutması ve bu suretle yerküreyi ısıtıp iklimi değiştirmekte olduğu artık kabul edilmektedir. 1970'li yıllarda birçok sanayileşmiş ülkede kentsel sinai hava kirleticilerin kontrolüne ilişkin tedbirlerin alınmasıyla, hava kirlenmesi azaltılmış olmakla birlikte, yüksek bacalar veya tedbir alınmamış kirleticilerin ayrıca sınır ötesinde etkiler yaratmasına sebep olmuştur. Bu kirlilikler çok uzun mesafelere atmosferik şartlara bağlı olarak taşınmakta, göllere, topraklara, bitki ve hayvan topluluklarına zarar vermektedir. Böylelikle kirlilik sınır ötesi bir hal almaktadır.

Neticede oluşan kirleticiler sülfürik asitler, nitrik asitler ve amonyum tuzlarıdır. Bu maddeler ayrıca metalik yüzeyleri, binaları ve taşıtları etkilemektedir. Topraktaki asitleşme ile birlikte havadan gelen asitleşme etkisi bitki örtüsünü olumsuz olarak etkilemekte ve bazı bitki türlerinin tamamen yok olmasına sebep olmaktadır (Anonim 2004).

2.2.2 Nükleer enerji

Nükleer enerji, uranyum, plütonyum gibi radyoaktif elementlerin çekirdeklerindeki proton ve nötronları tutan enerjinin ortaya çıkarılması esasına dayanmaktadır. Nükleer reaktörler nükleer enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Temel olarak fisyon sonucu açığa çıkan nükleer enerji, nükleer yakıt ve diğer malzemeler içerisinde ısı enerjisine dönüşür. Bu ısı enerjisi bir soğutucu vasıtasıyla çekilerek bazı sistemlerde doğrudan bazı sistemlerde ise ısı enerjisini başka bir taşıyıcı ortama aktararak türbin sisteminde kinetik enerjiye ve daha sonra da jeneratör sisteminde elektrik enerjisine dönüştürülür.

Göreceli olarak belirli sayıda üreticiye bağlı olan petrol ve doğal gazla bağımlılığın artması, ulusal enerji politikalarında enerji arzının güvenliği konusundaki kaygıları öne çıkarmaktadır. Nükleer enerjide karbon emisyonunun olmaması ve nükleer yakıt kaynaklarının dünyada göreceli olarak dengeli bir şekilde elde edilebilirliği, enerji politikalarında nükleer enerji üzerine yoğunlaşılmasının temel nedenlerindendir.

Nisan 2010 tarihi itibariyle dünyada işleyen nükleer reaktör sayısı 438 adet, toplam kurulu kapasite 372.006 GWe olup dünya elektrik üretiminin yaklaşık % 14'ünü karşılamaktadır. Gelecekte nükleer enerjinin durumu; enerji talebindeki artış, fosil yakıtlarla ekonomik rekabet, çevresel duyarlılıklar ve kamuoyu tutumu ve algısına ilişkin konular olmak üzere bu dört etmenin birbiriyle ilişkisine bağlıdır (www.taek.gov.tr).

Nükleer enerjinin geleceğini etkileyen etmenleri kestirmek oldukça zordur. Ancak, artan dünya enerji talebi yeni santrallerin kurulmasına yönelik kararların alınmasını gerektirecek ve bu senaryo aşağıda belirtilen etmenlerden olumlu veya olumsuz etkilenmesine bağlı olarak değişebilecektir. Bu etmenler:

- Nükleer enerjinin sera gazı emisyonunu düşürme hedeflerini sağlamada görülen katkısının ölçüsüne bağlı olarak çevresel duyarlılıklar,
- Yakıt temini güvenliğine ilişkin kaygılar,
- Nükleer silahların yayılmasına dair endişeler,
- Yeni nükleer santrallerin, yenilenebilir enerji kaynakları dahil olmak üzere diğer enerji kaynakları ile rekabet edebilirliği,
- Nükleer enerji ve önerilen atık depolama planlarına yönelik kamuoyu eğilimleri,
- İleri teknolojilerin, çeşitli enerji kaynaklarının göreceli rekabetini değiştirebilme ölçüsü.

2.3 Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Yenilenebilir enerji, "doğanın kendi evrimi içinde, bir sonraki gün aynen mevcut olabilen enerji kaynağı" olarak tanımlanmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları bilindiği gibi, sürekliliği itibariyle sürdürülebilir olduktan başka dünyanın her ülkesinde var olabilen bir özelliği ile büyük önem taşımaktadır. Fosil yakıtları esas alan enerji kullanımı; yakıt konusunda dışa bağımlılık, yüksek ithalat giderleri ve çevre sorunları gibi önemli olumsuzlukların yanında, dünya fosil yakıt rezervlerinin hızla tükenmesi sebebiyle yenilenebilir enerji kaynaklarının önemini arttırmaktadır. Diğer taraftan çevresel etkileri, yenilenemeyen enerji kaynaklarına oranla çok azdır. Yenilenebilir

enerji kaynaklarının kullanımı, mevcut teknik ve ekonomik sorunların çözümlenmesi halinde 21. yüzyılda en önemli enerji kaynağı olacağı kabul edilmektedir (www.bugday.org).

Yenilenebilir enerji kaynakları, dünyanın toplam enerji kaynakları kullanımının beşte birini oluşturur. Yenilenebilir enerji kaynaklarının çeşitleri Çizelge 2.1’de verilmiştir. Bu kaynaklardan bazılarının eldesi çok kolay, bazılarının ise çok güçtür. Bir bölgeye enerji sağlanmak istendiğinde ön hazırlığının çok iyi yapılması, bölgenin enerji kaynaklarının iyi araştırılması ve de var olan enerjilerin iyi değerlendirilmesi gereklidir.

Çizelge 2. 1 Yenilenebilir enerji kaynakları türleri ve kullandıkları yakıtlar

	Yenilenebilir Enerji Kaynakları	Kaynak veya Yakıtı
1	Güneş Enerjisi	Güneş
2	Rüzgar Enerjisi	Rüzgar
3	Jeotermal Enerji	Yeraltı Suları
4	Hidroelektrik Enerji	Nehirler
5	Hidrojen Enerjisi	Su ve Hidroksitler
6	Dalga Enerjisi	Okyanus ve Denizler
7	Biyokütle Enerjisi	Biyolojik Artıklar

Yenilenebilir enerji kaynakları geleneksel yakıtlarla dört farklı pazarda rekabet etmektedir: Güç üretimi, sıcak su sağlama ve mekan ısıtma, araç yakıtları ve kırsal faaliyetler. Yenilenebilir enerji güç üretim kapasitesinin yaklaşık % 4’ünü oluşturmakta ve hidroelektrik enerjisi hariç küresel elektrik üretiminin yaklaşık % 3’ünü karşılamaktadır. Birçok yapının sıcak su ve mekan ısınması güneş, biyokütle ve jeotermal enerji ile sağlanmaktadır. Dünyada güneş termal kolektörleri yaklaşık 40 milyon hanede kullanılmaktadır. Biyokütle ve jeotermal enerjiden endüstri, evsel kullanım ve tarım için ısı sağlamaktadır. Gelişen ülkelerde 16 milyon hanede yemek yapma ve aydınlanma için biyogaz, kerosen ve diğer yemek yapmada kullanılan yakıtların yerini almıştır. İki milyondan fazla ev, evlerini aydınlatmada güneş fotovoltaiiklerini kullanmaktadır ve artan sayıda küçük endüstriler, toprak işleme dahil, proses ısısı ve itici gücü küçük ölçekli biyogazdan almaktadır (Önal 2010). Çizelge 2.2’de Demirbaş ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmaya göre ton eşdeğer petrol (tep)

olarak 2040 yılına kadar enerji tahminleri gösterilmiştir (Demirbaş 2009). Avrupa Yenilenebilir Enerji Konseyi (EREC, 2006)'ne dayanarak, küresel enerji ihtiyacının yaklaşık yarısı 2040 yılı itibariyle yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanacaktır.

Çizelge 2. 2 Yenilenebilir enerji kaynakları türlerine göre 2040 yılına kadar enerji tahminleri

	2001	2010	2020	2030	2040
Toplam tüketim (tep)	10038	10549	11425	12352	13310
Biyokütle	1080	1313	1791	2483	3271
Büyük hidroçü	22,7	266	309	341	358
Jeotermal	43,2	86	186	333	493
Küçük hidroçü	9,5	19	49	106	189
Rüzgar	4,7	44	266	542	688
Güneş	4,1	15	66	244	480
Fotovoltaik	0,2	2	24	221	784
Güneş termal elektrik	0,1	0,4	3	16	68
Deniz (gel-git, okyanus)	0,05	0,1	0,4	3	20
Toplam yenilenebilir enerji kaynakları üretimi	1365,5	1745,5	2694,4	4289	6351
Yenilenebilir enerji üretimi dağılımı (%)	13,6	16,6	23,6	34,7	47,7

Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli zengin ve çeşitli olup, ülke içinde kömürden sonra ikinci en büyük enerji kaynağı grubudur. Türkiye'deki başlıca yenilenebilir enerji kaynakları arasında hidrolik enerji, biyokütle, rüzgar, biyogaz, jeotermik ve güneş enerjisi yer alır. 2008 yılı itibari ile toplam elektrik üretiminde yenilenebilir enerjinin payı % 16,75 iken, doğal gazın payı % 48,19'dur. 2006-2020 dönemi planlamasında, toplam elektrik üretiminde yıllık büyümenin % 8 olması öngörülmektedir (Ayas vd. 2009).

2.3.1 Güneş enerjisi

Güneş ve çevresinde dolanan gezegenlerden oluşan güneş sistemi, dünya için temel bir enerji kaynağıdır. Özellikle dünyada yaşayan canlılar için vazgeçilmez bir kaynaktır. Bugün kullanılan çeşitli enerji kaynaklarının büyük kısmı, güneşin sebep olduğu olaylar sonucu ortaya çıkar. Günlük güneş enerjisi ile dünya aydınlatılabilmekte, yağışlar ile su

döngüsü sağlanabilmekte ve en önemlisi de fotosentez ile canlı yaşam sürdürülebilmektedir. Hayati önemdeki bu yıldızdan endüstriyel manada enerji üretimi de mümkündür.

Dünyaya, güneşten saniyede yaklaşık 4×10^{26} J'lük enerji, ışınlımlarla gelmektedir. Güneşin saldığı toplam enerji göz önüne alındığında bu çok küçük bir kesirdir ancak bu tutar dünyada insanoğlunun bugün için kullandığı toplam enerjinin 15-16 bin katıdır.

Güneş enerjisi birçok şekilde uygulanabilir. Bu uygulama alanları aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

- Fotovoltaik güneş pilleri kullanarak elektrik üretme
- Yoğunlaştırıcı güneş enerjisi kullanarak elektrik üretme
- Güneş tırmanma kulesi içindeki türbinleri döndüren hapsolan havayı ısıtarak elektrik üretme
- Güneş termal panelleri kullanarak ev içi sıcak su ve hava ısıtma için havayı ya da suyu ısıtma
- Pasif güneş binaları dizaynlarıyla binaları doğrudan ısıtma
- Güneş fırınlarıyla gıda ürünlerini ısıtma

Ülkemiz coğrafi konumu nedeniyle güneş enerjisi potansiyeli bakımından şanslı bir ülkedir. Birçok bölgemizde güneşli gün sayısı ve güneşlenme süresi yeterli düzeydedir. Yıl içerisinde güneşlenme süresi en yüksek olan bölgelerimiz Güneydoğđ Anadolu ve Akdeniz'dir; en az olan bölgemiz ise Karadeniz'dir. Ülkemizde genelde su ısıtılmasında kullanılan güneş enerjisi, teknolojik imkanların gelişmesine bağılı olarak yaygınlaşmaktadır ve zamanla bu enerji farklı alanlarda kullanılmaya başlanacaktır.

2.3.2 Rüzgar enerjisi

Rüzgar enerjisi üretimi temel prensip olarak hidroelektrik santrallerinde elektrik üretilmesi mantığıyla aynıdır. Rüzgar enerjisi üretimindeki en temel fark, suyun

akışkanlığının değil havanın akışkanlığının kullanılmasıdır. Ayrıca sudan farklı olarak hava daha hızlı hareket eder, aynı zamanda bulunduğu yeri daha hızlı doldurur. Rüzgar enerjisi üretiminde bu prensip sayesinde kinetik enerji dönüşümü daha hızlı olur. Aynı zamanda çevreyi kirletecek artık bırakmadığı için rüzgar enerjisi çevre dostudur.

Modern rüzgar türbinleri enerji bakımından 600 kilovattan 5 megavata değişir ancak 1,5-3 megavat gücündeki türbinler ticari kullanımda en yaygındır.

Dünya çapında rüzgar enerjisinin uzun vadeli teknik potansiyelinin şu anki toplam küresel enerji üretiminin beş katına ya da şu anki elektrik talebinin 40 katına eşit olduğuna inanılır. Bu, özellikle daha fazla rüzgar kaynağına sahip olan yerlerde rüzgar türbinleri için fazla miktarda alanın kullanılmasına neden olabilir. Açık deniz kaynaklarında elde edilen deneyim, rüzgar hızlarının karaya göre yaklaşık %90 fazla olduğunu gösterir. Bu nedenle açık deniz kaynakları daha fazla enerji katkısında bulunur. Bu sayı ayrıca yüksek irtifalı kara merkezli yerlere ya da hava kökenli rüzgar türbinlerine göre artar.

Türkiye’de rüzgar enerjisiyle ilgili çalışmalar birçok Avrupa ülkesinin aksine çok yakın zamanda başlamıştır. Demirer Holding’in Çeşme’de kurduğu rüzgar enerjisi santrali Türkiye’nin ilk rüzgar enerjisinden elektrik üreten santralidir. Daha sonra sırayla 1,5 MW kapasiteli İzmir Çeşme Germian rüzgar enerjisi santrali, 7,2 MW kapasiteli Alaçatı rüzgar enerjisi santrali, 10,2 MW kapasiteli Çanakkale Bozcaada rüzgar enerjisi santrali, 1,2 MW kapasiteli İstanbul Hadımköy rüzgar enerjisi santrali kurulmuştur. Rüzgar santrallerinin kurulmasının pahalı bir yatırım olması en önemli sıkıntılardan biridir. Rüzgar enerjisi potansiyeli bakımından Ege, Marmara ve Doğu Akdeniz kıyıları zengin yerlerdir (www.ruzgarenerjisi.gen.tr).

2.3.3 Jeotermal enerji

Jeotermal enerji hem dünyanın bazı yerlerinde yer kabuğunun kilometrelerce altından hem de dünyanın her yerinde jeotermal ısı pompalarıyla yerin birkaç metre altından dünyanın kendi ısısından elde edilen enerjidir. Bir enerji tesisi kurmak oldukça

masraflıdır ancak işletme masrafları düşük olduğu için uygun yerlerde kurulan tesislerden uygun maliyetle enerji elde edilebilmektedir.

Enerji kaynağı olarak jeotermal enerji kendini ispatlamıştır ve elektrik üretiminde ticari olarak 1913'ten bu yana kullanılmaktadır. Jeotermal enerji temiz, ucuz ve yenilenebilirdir ve alan ısıtma ve sıcak su temininde, CO₂ ve kuru buz üretim proseslerinde, ısı pompalarında, endüstriyel proseslerde ve elektrik üretiminde, vb. sistemlerde yararlanılabilir. Jeotermal enerjiyi kullanma terimi, yüzme, banyo, balneoloji (% 42), alan ısıtma (% 35), seralar (% 9), balık çiftliği (% 6) ve endüstride (% 6) kullanımları içerir (Önal 2010).

Dünya'nın merkezinden alınan jeotermal enerji bazı yerlerde diğer yerlere göre yüzeye daha yakındır. Sıcak yüzey altındaki buhara veya suya bağlanabilen ve yüzeye getirilebilen yerlerde elektrik üretmek için kullanılabilir. Bu tür jeotermal enerji kaynakları Şili, İzlanda, Yeni Zelanda, Birleşik Devletler, Filipinler ve İtalya gibi belirli coğrafi yerlerde bulunmaktadır. Birleşik Devletlerde bu tür bölgelerin en önemli ikisi Yellowstone çanağı ve kuzey California'dır. İzlanda 2000 yılında jeotermal ısıyla 170 MW jeotermal enerji üretilip tüm evlerin % 86'sını ısıtmıştır. Toplamda kapasitenin yaklaşık 8000 MW'ı faaliyettedir.

Ayrıca sıcak kuru kayalardan jeotermal enerji elde etme potansiyeli de mevcuttur. Dünyanın içine doğru en az 3 km derinliğinde delikler kazılmaktadır. Bu deliklerin bazıları tabanın içine su pompalarken diğerleri dışarı sıcak su pompalar. Isı kaynağı kaya ve dünyanın yüzeyi arasında yeterince sediment olduğunda ısınan sıcak yüzey altı radyojenik granit kayalardan oluşmaktadır (www.limitsizenerji.com).

Türkiye, jeotermal enerji potansiyeli açısından dünyadaki zengin ülkeler arasında yer almaktadır. Türkiye'de toplam 1000 dolayında sıcak ve mineralli su kaynağı bulunmaktadır. Bilinen jeotermal alanların % 95'i ısıtmaya ve kaplıca kullanımına uygundur. Türkiye'de az sayıda da olsa yüksek entalpili jeotermal alanlar da keşfedilmiştir. Ancak, ülkemizde jeotermale dayalı elektrik üretimi düşük seviyede kalmıştır. Günümüzde 20,4 MWe brüt kurulu güce sahip Denizli-Kızıldere santrali ve

Aydın Salavatlı'da 167 °C ile yaklaşık 10 MWe Binary Cycle santrali işletilmektedir. 48 MWe kapasiteli Germencik Jeotermal Elektrik Santrali yatırımının çalışmaları devam etmektedir. Kızıldere Jeotermal Santralinin atığı olan 140 °C 'lik jeotermal sudan 6,85 MWe kapasiteli jeotermal santral kurulmaktadır. Bunların yanında, Çanakkale-Tuzla jeotermal santrali ile 10 MWe kapasiteli Simav Jeotermal Elektrik Üretim Santrali proje aşamasındadır (Akpınar vd. 2008).

2.3.4 Hidroelektrik enerji

Hidroelektrik enerji hızla akan suyun enerjisiyle döndürülen elektrik jeneratörlerinden elde edilen elektriktir. Hidroelektrik enerji santralleri içme, kullanma ya da sanayi suyu sağlamak amacıyla ırmakların önü kesilerek oluşturulan baraj göllerinde kurulmaktadır. Hidroelektrik, Dünyadaki en geniş ve ucuz yenilenebilir elektrik kaynağıdır. Bununla birlikte, hidrogücün çevresel etkilere sahip olmadığı söylenemez. Büyük ölçekli uygulamaların, biyolojik çeşitliliğin kaybolması, toprak erozyonu, serbest akan akarsuların kesilmesi ve çok sayıda insanın yer değiştirmesi gibi önemli çevresel zararlara yol açtığı iyi bilinmektedir. Bunlara rağmen, hidroelektrik güç direkt olarak sera gazı salmaz ve dünyanın birçok yerinde önemli bir enerji kaynağıdır. Amerika Birleşik Devletleri, Çin, Kanada, Brezilya önde gelen hidroelektrik üreticileridir. Ayrıca büyük hidro projelere Çin, Hindistan, Malezya, Vietnam, Brezilya ve Azerbaycan gibi birçok gelişen ülkede rastlanmaktadır (Önal 2010).

Ülkemiz yüksek ve engebeli olduğu için akarsularımızın çoğu dar ve derin vadilerden akar. Bu durum baraj yapımına elverişli şartlar oluşturur. Türkiye hidroelektrik potansiyel bakımından Avrupa'da Rusya ve Norveç'ten sonra 3. sırada yer almaktadır. Hidroelektrik potansiyelimizin üçte biri Fırat Havzası'ndadır. Bunu, Dicle, Doğu Karadeniz, Çoruh ve Kızılırmak havzaları izler. Yüksek potansiyelimize karşın üretilen enerji miktarı azdır.

2.3.5 Hidrojen enerjisi

Sınırsız bir enerji kaynağı olan hidrojenin kolay ve güvenli bir şekilde taşınabilmesi, sanayide, evlerde ve taşıtlarda kullanım potansiyeli ve atık olarak da sadece su üretmesi hidrojeni diğer enerji kaynakları karşısında son derece avantajlı bir hale getirmekte; enerji pazarında ise giderek artan bir rekabet oluşturmaktadır. Son yıllarda yoğunlaşan AR-GE çalışmalarının sonucunda piyasaya sürülen çok sayıdaki hidrojen tabanlı ürünlerin pazar gelişimi de son derece olumlu gözükmemekte; bunların pazar payı giderek artmakta ve dünyada bir hidrojen ve hidrojen ürünleri pazarı hızla gelişmektedir.

Hidrojenin taşınabilir ve elektrik enerjisinden farklı olarak depolanabilir olması, onun oldukça geniş bir alanda kullanımına imkân vermektedir. Hidrojenin ulaşım, endüstri, ev ve ofislerde kullanımı çok yeni değildir. Halen dünyanın birçok yerinde evlerde kullanılmakta olan havagazı aslında hidrojen ve karbonmonoksidin bir karışımıdır. Zeplin ve bazı balonlar gibi hava taşıtlarında da hidrojen kullanılmaktadır. Ayrıca sanayide, petrolün rafine edilmesinde, amonyak ve metanol üretiminde, metalürji ve gıda sektörlerinde geniş olarak hidrojenden faydalanılmaktadır. Uzay mekiği roketlerinin yakıtı da hidrojendir.

Hidrojene dayalı teknolojik ürünlerden en yaygın olarak kullanılanı yakıt pilleridir. Yakıt pilleri, hidrojenden elektrik enerjisi elde etmek amacıyla geliştirilen bir teknolojidir. Yakıt pilleri, yakıt olarak kullandığı hidrojeni havadaki oksijenle birleştirerek direkt olarak izotermal bir işlemle elektrik enerjisine çevirmektedir. Temiz bir güç kaynağı olan yakıt pilleri, geleceğin teknolojisi olarak nitelendirilmektedir (Polat ve Kılınç 2007).

Türkiye, hidrojen konusunda yüksek potansiyele sahip ülkelerden birisidir. Türkiye hidrojen üretimi konusunda önemli avantajlara sahip bir ülkedir. Karadeniz'in tabanında kimyasal biçimde depolanmış büyük hidrojen potansiyeli bulunmaktadır. Karadeniz'in suyunun % 90'ı anaerobiktir ve hidrojen sülfür (H_2S) içermektedir. 1000 metre derinlikte 8 mL/L olan H_2S konsantrasyonu, tabanda 13,5 mL/L düzeyine ulaşmaktadır. Elektroliz reaktörü ve oksidasyon reaktörü gibi iki reaktör kullanılarak, H_2S 'den

hidrojen üretimi konusunda yapılmış teknolojik çalışmalar mevcuttur. Türkiye, güçlü kaynaklarına ek olarak hidrojenin depolanması, emniyetli kullanımı ve ekonomik bir şekilde nakledilebilir hale gelmesinde çok önemli bir fonksiyonu yerine getiren bor türevleri konusunda da dünya rezervlerinin % 60'ına sahiptir. Ayrıca, Türkiye'nin üç tarafının denizlerle çevrili olması, göller ve akarsularının oldukça fazla sayıda bulunması, ayrıca yağışlı bölgelerinin de çok olmasından dolayı hidrojen elde edilmesi için önemli bir avantaj oluşturmaktadır (Ertürk 2006).

2.3.6 Dalga enerjisi

Suyun kaldırma kuvveti ve yerçekimi etkisi arasında ortaya çıkan büyük güç dalga enerjisi olarak tanımlanır. Uzun periyotlu (7 – 10 s), büyük genlikli (2 m) dalgaların ürettiği enerji 40 – 50 kW/m'dir. Dalga enerjisi dönüştürme teknolojileri kıyı boyunca, kıyıya yakın ve kıyından uzak uygulamalar olmak üzere üç grupta toplanır.

Diğer yenilenebilir kaynaklar gibi dalga enerjisi de düzenli bir dağılıma sahip değildir. Dünyada yüksek dalga gücüne sahip birkaç bölge bulunmaktadır. Her iki yarım kürede de 30° ve 60° enlemleri arasında dalga hareketi batı rüzgârlarının hâkimiyeti ile yüksektir.

Türkiye'de ise Marmara denizi dışında açık deniz kıyıları 8.210 km'yi bulmasına rağmen dalga rasatları ve bunlara ilişkin ölçüm verileri yoktur. Türkiye kıyılarının % 20'sinden yararlanılarak sağlanabilecek dalga enerjisi potansiyeli 18,5 milyar kWh olarak tahmin edilmektedir (Gülbay 2009).

2.3.7 Biyokütle enerjisi

Biyokütle kaynakları odun ve odun atıkları, zirai mahsül ve atık yan ürünleri, kentsel katı atıklar, hayvan atıkları, gıda işleme proseslerinin atıkları, suda yaşayan bitkiler ve algleri kapsar. Biyokütle genelde tükenen fosil yakıt kaynakları yerine kullanılabilecek yenilenebilir enerji için potansiyel kaynak olarak kabul görmüştür. Biyokütle

çoğunlukla odun ve odun atıklarından (% 64), kentsel katı atıklardan (% 24), tarımsal atıklardan (% 5) ve atık gazlardan (% 5) üretilir. Birçok biyokütle hemiselüloz, selüloz, lignin ve önemli derecede diğer organiklerden oluşur (Önal 2010) (Demirbaş 2009).

Klasik biyokütle enerjisi, ormanlardan elde edilen odun ve yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan atıklarından oluşur. Klasik biyokütle enerjisi, diğer enerji kaynaklarının yetersiz olduğu bölgelerde, ilkelden gelişmişe kadar kullanılabilen doğrudan yakma teknikleriyle elde edilen enerjidir. Bu tip biyoküteller genellikle pişirme ve ısıtma amaçlı kullanılmaktadır. Modern biyokütle kaynakları ise, enerji ormancılığı, ağaç ve orman endüstrisi atıkları, hayvansal atıklar ve kentsel atıklardır. Modern biyokütle kaynakları, pazar işlemleri ile karakterize edilmekte, sanayi, ulaştırma ve ticaret sektöründe kullanılmaktadırlar.

Biyokütle günümüzde sanayileşmiş ülkelerde enerji tüketiminin % 3'ünü oluşturmaktadır. Fakat Dünya nüfusunun yaklaşık % 50'sini oluşturan gelişen ülkelerdeki kırsal nüfusun büyük kısmı yakıt için odun şeklinde biyokütleyi esas alır. Biyokütle, gelişen ülkelerde birincil enerji tüketiminin % 35'ini oluşturur ve dünyada birincil enerji tüketiminde % 14'e yükselmiştir. Avrupa, Kuzey Amerika ve Orta Doğu'da biyokütle toplam enerji tüketiminin ortalama % 2-3'ünü oluşturur. Dünya nüfusunun dörtte üçünü barındıran Afrika, Asya ve Latin Amerika'da biyokütle enerji ihtiyacının önemli bir payını sağlar. Ayrıca gelişen ülkelerdeki kırsal nüfusun büyük bölümü ve şehirsiz nüfusun fakir kısımları için, biyokütle genelde yemek pişirme ve ısınma gibi temel ihtiyaçlar için mevcut ve gücü yetebilen tek enerji kaynağıdır (Önal 2010).

1980'de % 20 iken 2005'de % 8'e düşmesine karşın, biyokütle Türkiye'nin toplam enerji tüketiminde önemli bir paya sahiptir. Hububat tozu, saman ve fındık kabuğu gibi tarımsal artıklar, odun ve hayvan dışkıları biyokütle enerjisinin temel kaynaklarıdır. Bugün ülkenin bazı köylerinde ısınma ve yemek pişirme amacı ile yukarıda bahsi geçen türde biyokütle yakılmaktadır (Önal 2010).

Çizelge 2.3’de Kaygusuz ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya göre Türkiye’de geçmişte ve gelecekte ön görülen biyokütleden enerji üretimi (tep) gösterilmiştir (Kaygusuz ve Sarı 2003).

Türkiye sahip olduğu meteorolojik ve coğrafik şartlar nedeniyle tarım ve ormancılık için çok uygun bir ülkedir. Tarımsal alanların, otlak ve ormanlık alanların toplamı Türkiye’nin toplam yüzey alanının % 93,6’sını oluşturmaktadır. Ormanların yıllık biyokütle verimliliğinin 188 milyon ton, tarımsal alanların 180 milyon ton ve otlakların 174 milyon ton olacağı tahmin edilmektedir. Bu yıllık toplam 542 milyon ton kuru biyokütle miktarına karşılık gelmektedir.

Çizelge 2. 3 Türkiye’de biyokütleden enerji üretimi, 1999-2025

<i>Yıl</i>	<i>Klasik biyokütle</i>	<i>Modern biyokütle</i>	<i>Toplam</i>
1999	7012	5	7017
2000	6965	17	6982
2005	6494	766	7260
2010	5754	1660	7414
2015	4790	2530	7320
2020	4000	3520	7520
2025	3345	4465	7810
2030	3310	4895	8205
Toplam	34658	17853	52511

2.4 Biyokütle ve Biyokütleye Uygulanan Dönüşüm Yöntemleri

Bitkilerin ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan biyokütle, genelde güneş enerjisini fotosentez yardımıyla depolayan bitkisel organizmalar olarak adlandırılır. Biyokütle, bir türe veya çeşitli türlerden oluşan bir topluma ait yaşayan organizmaların belirli bir zamanda sahip olduğu toplam kütle olarak da tanımlanabilir.

Fotosentez sırasında kimyasal olarak özellikle selüloz şeklinde depo edilen ve daha sonra çeşitli şekillerde kullanılabilen bu enerjinin kaynağı güneştir. Güneş enerjisinin biyokütle biçimindeki depolanmış enerjiye dönüşümü, insan yaşamı için esastır. Canlı organizmaların fotosentez sonucu oluşması ve bütün yaşamın güneş enerjisinin depo edildiği oksijene bağlı olması, yenilenebilir enerji oluşturan fotosentez olayının önemini açıkça göstermektedir. Fotosentez yoluyla enerji kaynağı olan organik maddeler sentezlenirken tüm canlıların solunumu için gerekli olan oksijeni de atmosfere verir. Üretilen organik maddelerin yakılması sonucu ortaya çıkan karbondioksit ise, daha önce bu maddelerin oluşması sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütleden enerji elde edilmesi sırasında çevre, CO₂ salımı açısından korunmuş olacaktır. Görüldüğü gibi bitkiler yalnız besin kaynağı değil, aynı zamanda çevre dostu tükenmez enerji kaynaklarıdır.

Kömür, petrol ve doğal gaz gibi yakıtlar da yine canlı varlıkların milyonlarca yıl yer altında kalması ile oluşan fosil biyokütle olarak anılabilirler. Bitkilerin toprak altında milyonlarca yıl kalmasıyla oluşan fosil yakıtlar, aslında yukarıda tanımlanan biyokütle ile aynı özellikleri taşımalarına karşın yer altındaki sıcaklık ve basınçla değişime uğradıklarından, yakıldıklarında çeşitli zararlı gazların salınımı gerçekleşir. Ayrıca, milyonlarca yılda oluşan bu birikimin kısa süre içinde yakılması, havadaki karbondioksit dengesinin bozulmasına yol açmaktadır.

Dünyanın çoğalan nüfusu ve sanayileşmesi ile enerji gereksinimi giderek artmaktadır. Bu enerji ihtiyacını, çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek kaynaklardan belki de en önemlisi biyokütle enerjisidir. Ayrıca, biyokütlenin yapısında, fosil yakıtlarda bulunan kanserojen maddeler ve kükürt olmadığı için, çevreye zararı son derece azdır. Bütün bunların ötesinde bitki yetiştirilmesi, güneş var olduğu sürece devam edeceği için biyokütle tükenmez bir enerji kaynağıdır.

Biyokütle, çeşitli yöntemler kullanılarak yararlı enerji türlerine dönüştürülebilmektedir. Bu dönüşüm yöntemlerinin seçimi, çevre standartları, ekonomik koşullar, biyokütle tipi ve miktarı gibi faktörlere bağlı olarak değişebilmektedir (Gülbay 2009).

Biyokütleden enerji üretimi termokimyasal ve biyokimyasal olmak üzere genel olarak iki kategoriye ayrılabilir. Biyokimyasal prosesler, doğrudan biyofotoliz, doğrudan olmayan biyofotoliz, biyolojik su-gaz değişim tepkimesi, ışıklı fermantasyon ve karanlık fermantasyon olmak üzere beş tanedir. Termokimyasal prosesler, yanma, piroliz, sıvılaştırma ve gazlaştırma olmak üzere dört tanedir.

Biyokütlenin su içeriği, uygulanan bu termokimyasal işlemler için olumsuz bir etki yapmaktadır. Biyokütlenin kurutmaya gerek kalmadan değerli gazlara dönüştürülmesi için “hidrotermal yöntem” adında bir teknoloji geliştirilmiştir. Hidrotermal yöntem, özellikle temiz bir enerji kaynağı olan hidrojen üretiminde gittikçe önem kazanmaktadır.

2.4.1 Yakma

Biyokütlenin doğrudan hava ortamında yakılıp sahip olduğu kimyasal enerjinin soba, fırın, buhar türbini gibi çeşitli araçlar kullanılarak ısı, mekanik güç ya da elektrik enerjisine dönüştürülmesidir.

Selülozik biyokütle, düşük kül ve düşük kükürt içeriği ile çevreci bir yakıttır. Ayrıca, geleneksel yakıtların yanmasıyla oluşan NO_x, SO_x ve poliaromatik hidrokarbon emisyonları da düşüktür (Üçgül ve Akgül 2010).

Orman biyokütlesinin yakılmasıyla elde edilen enerji, ısı ve elektrik üretiminde kullanılabilir. Ancak enerji değeri kömür ve petrole göre düşüktür. Bu yüzden diğer enerji kaynakları ile karıştırılarak da yakılabilir. Ağaç kabukları, tarımsal atıklar, kanalizasyon atıkları ve kağıt sanayi atıkları, kömür gibi enerji değeri daha yüksek enerji kaynakları ile beraber yakılarak gereken enerjiye ulaşılabilir (Üçgül ve Akgül 2010).

Hemen her türlü biyokütle kaynağını doğrudan yakma olanağı bulunmaktadır ancak enerji verimi düşük (%10-30) olduğu için ve çevreyi kirletici yan ürünler oluştuğundan dolayı hidrojen üretimi için uygun bir yöntem değildir.

2.4.2 Piroliz

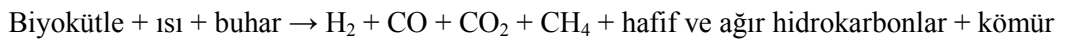
Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak katı (kok), sıvı (oksijen içerikli piroliz yağları) ve gaz ürünlere dönüştürülmesidir. Piroliz, yavaş ve hızlı piroliz olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Yavaş pirolizin ürünü yüksek miktarda katı olduğu için hidrojen üretimi için uygun bir yöntem değildir. Hızlı pirolizde ise biyokütle hızlı bir şekilde yüksek sıcaklıklara ısıtılmaktadır ve sıvı, katı ve gaz ürünler elde edilmektedir. Bu ürünlerden hangisinin veriminin daha fazla olacağı, biyokütlenin çeşidine, reaktör tipine, kullanılan katalizöre ve süreye bağlıdır (Üçgül ve Akgül 2010).

Oluşan gaz ürünler H_2 , CH_4 , CO , CO_2 ve biyokütlenin organik yapısına bağlı olarak diğer gazlardır. Oluşan sıvı ürünler aseton, asetik asit gibi oda sıcaklığında sıvı olan maddeleri içeren yağlar ve katrandır. Katı ürünler ise yüksek oranda karbon ve diğer inert maddelerdir.

Yüksek oranda gaz ürün, özellikle hidrojen, elde etmek için yüksek sıcaklık ve yüksek ısıtma hızı gereklidir. Bu parametreler farklı reaktör tiplerine göre değişim göstermektedir.

2.4.3 Gazlaştırma

Biyokütle yüksek sıcaklıklarda (1000 K üzeri) gazlaştırılabilir ve biyokütle molekülleri kısmi oksidasyona maruz kalarak gaz ve kömür oluşumu meydana gelir. Daha sonra kömür indirgenerek H_2 , CO , CO_2 ve CH_4 oluşur. Bu dönüşüm, aşağıdaki denklemle özetlenebilir.



Pirolizin aksine katı biyokütlenin gazlaştırılması oksijen varlığında yapılır. Gazlaştırma, gaz ürünler elde etmeyi amaçlarken piroliz, biyo-yag ve kömür eldesini amaçlamaktadır.

Gazlaştırma yakma ile kıyaslandığında atık bertarafı için çevre dostu ve modern bir seçenektir çünkü NO_x ve SO_x gibi kirleticilerin salınım miktarı daha azdır ve de yakmaya kıyasla kısıtlı oksijen miktarı sebebiyle daha düşük hacimde baca gazına sahiptir (Tezkaçar ve Can 2010).

Biyokütle gazlaştırmasının temel amacı, bu süreçte oluşan katranın oluşumunu engellemektir. Çünkü tar aerosoller ve polimerizasyonla daha karmaşık yapılar meydana gelmektedir. Bu da hidrojen üretimi için istenmeyen bir durumdur.

2.4.4 Sıvılaştırma

Biyokütlenin yüksek basınç ve düşük sıcaklıkta sıvı ürünlere dönüştürüldüğü ısıtma işlemi sıvılaştırma denir. Sıvılaştırmanın diğer ısıtma işlemlerinden farkı reaksiyonların basınç altında ve çok düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesidir (Gülbay 2009).

Biyokütle sıvılaştırmasının dezavantajı, deney şartlarını sağlamanın zorluğu ve düşük hidrojen üretimidir. Bu sebeple sıvılaştırma hidrojen üretimi için uygun bir yöntem değildir.

2.4.5 Hidrotermal yöntem

Hidrotermal yöntem, kritik altı ya da üstü su ortamı kullanılarak biyokütleden yüksek verimle gaz elde edilebilen bir yöntemdir. Bu yöntem genellikle biyolojik işlemlerle geri dönüşümü çok zor olan ya da ekonomik olmayan atık biyokütlelere uygulanır (Maugans and Ellis 2002).

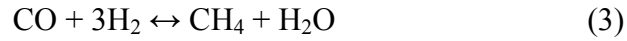
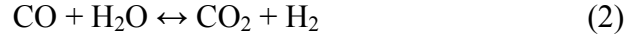
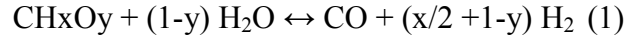
Aşağıda verilen farklı hidrotermal yöntemlerle biyokütle dönüşümü sağlanabilir:

- Hidrotermal karbonizasyon ile yüksek kalitede karbon mikrokürelere sahip kok üretilebilir.

- Hidrotermal sıvılaştırma ile viskoz yağ elde edilebilir.
- Hidrotermal gazlaştırma ile hidrojen ve metan üretimi yapılabilir.

2.4.5.1 Hidrotermal gazlaştırma

Hidrotermal gazlaştırma yönteminde meydana gelen temel reaksiyonlar, buhar oluşum reaksiyonu (1), su-gaz değişimi reaksiyonu (2) ve metanasyon reaksiyonu (3) dur. Bu reaksiyonların denklemleri aşağıda belirtildiği gibidir (Minowa and Ogi 1998, Ishida vd. 2009).



Biyokütle genellikle su içerdiğinden dolayı sıradan gazlaştırma yöntemi için kurutulması gerekmektedir ve bu da fazladan enerji gereksinimi demektir. Hidrotermal gazlaştırma yöntemi su ortamında gerçekleştirildiğinden dolayı fazladan bir kurutma işlemine gereksinim duyulmamaktadır (Minowa and Inoue 1999).

Hidrotermal gazlaştırma yönteminin bir diğer avantajı, oluşan hidrojen ile kullanılan katalizörün ayrı fazlarda bulunmasıdır. Bu yöntemde gaz verimini ve hidrojen miktarını artırmak için çeşitli katalizörler kullanılmaktadır. Kullanılan katalizörler sulu fazda bulunduğu için buhar oluşum reaksiyonu ve su-gaz değişim reaksiyonuyla oluşan hidrojen katalizör ortamından ayrılıp gaz fazına geçer. Böylece katalizör, oluşan hidrojenle daha fazla etkileşimde bulunamaz ve bu da metanasyon reaksiyonunu önlemiş olur (Minowa and Inoue 1999).

2.5 Kritik Altı ve Üstü Suyun Özellikleri

Biyokütle dönüşümünde hidrotermal yöntem kullanıldığında suyun özelliklerinin kritik altı ve kritik üstü şartlardaki değişimi önemli rol oynamaktadır (Kruse and Dinjus 2007). Kruse ve arkadaşlarının çalışmasında bu özellikler makroskopik ve mikroskopik özellikler olmak üzere iki kısımda açıklanmıştır. Makroskopik özellikler, karışabilirlik, dielektrik sabiti, iyonlar çarpımı ve taşınım özellikleri iken, mikroskopik özellikler de radikallerin çarpışma sıklığı, dipol moment, hidrojen bağları, çözünme ve kimyasal reaksiyonların etkisi olarak sıralanmıştır.

2.5.1 Karışabilirlik

Su normal koşullarda ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=0,1\text{ MPa}$) hidrokarbonlar ve gazlarla az miktarda karışabilirken sahip olduğu yüksek dielektrik sabiti (78,5) ve yüksek yoğunluktan (997 kg/m^3) dolayı tuzlar için çok iyi bir çözücüdür. Kritik sıcaklık ve basınca yaklaştıkça bağıl dielektrik sabiti 10 civarına düşer. Sıcaklığın artmasıyla bu değer daha da düşmektedir. Böylece organik bileşikler ve gazlarla tamamen karışabilir özellikte olmaktadır. Çeşitli organik bileşikler ve gazlarla kritik üstü suyun tamamen karışabilir olması kritik üstü suyu organik bileşiklerin homojen reaksiyonları için mükemmel bir çözücü yapmaktadır. Bununla birlikte kritik üstü şartlarda su, düşük yoğunluğa sahip olduğundan dolayı anorganik tuzlar gibi türler için zayıf çözme gücüne sahiptir.

Çözme gücünün kritik noktaya yakın bölgede sıcaklık ve basınca son derece bağlı olmasından faydalanarak sıcaklık ve basıncın değiştirilip parçacıkların kontrollü bir biçimde ve boyutta çöktürülmesi sağlanabilmektedir.

Çeşitli organik bileşikler ve gazlarla kritik üstü suyun tamamen karışabilir olması kritik üstü suyu organik bileşiklerin homojen reaksiyonları için mükemmel bir çözücü yapmaktadır. Ayrıca fazlar arası sınırın olmaması reaksiyonun hızlı olmasını sağlamaktadır.

Kritik sıcaklığın altında bulunan su, bazen çok iyi karışabilirlik göstermese de organik bileşikler çözme özelliği gösterir. Bu durum, bağıl dielektrik sabiti değeriyle ilişkilidir.

2.5.2 Dielektrik sabiti

Kimyasal reaksiyonlarda çözücünün özellikleri reaksiyon hızını etkilemektedir. Başlangıç durumuna göre geçiş durumunun polaritesi daha yüksektir ve yüksek dielektrik sabiti, reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürür. Reaksiyonun sıcaklık ve basınç değerleri değiştirilerek su için farklı dielektrik sabiti değerleri elde edilebilir.

Organik çözücülerde çözücünün etkinliği çözücünün bağıl dielektrik sabiti ile ifade edilmektedir. Kimyasal reaksiyonun sıcaklığı aktivasyon enerjisiyle, basınç ise aktivasyon hacmi ile alakalıdır.

Aktivasyon hacmi, aktifleşmiş kompleks ile reaktiflerin kısmi molar hacimleri arasındaki farktır. Genellikle gerçek aktivasyon hacmi ve çözücüye bağlı aktivasyon hacmi olmak üzere ikiye ayrılır. Gerçek aktivasyon hacmi genellikle daha küçüktür. Sıkıştırılabilirlikleri yüksek olması ve yoğunlukla farklılaşan özelliklerden dolayı kritik üstü akışkanlar, çok yüksek çözücü aktivasyon hacmine sahiptir.

2.5.3 İyonlar çarpımı

Sıcaklığın 200 °C – 300 °C arasında değişmesiyle iyonlar çarpımı az miktarda artar. Sıcaklığın artmasıyla iyonlar çarpımı azalır fakat kritik altı ve üstü sıcaklıklarda basıncın artmasıyla iyonlar çarpımındaki artış daha fazladır. Sıcaklık arttıkça iyonlar çarpımının azalmasının sebebi, yüksek sıcaklıklarda suyun yoğunluğu ve dielektrik sabiti çok küçüktür. Bu nedenle iyonik türlerin denge sabiti ve çözünmesi azalır. Bu da iyonik türlerde azalmaya sebep olur. İyonlar çarpımının normal şartlardaki suya göre çok daha yüksek olması, ortamdaki H_3O^+ ve OH^- iyon derişimlerinin artmasından dolayı suyun asit ya da baz katalizörü rolü oynamasına neden olur.

2.5.4 Taşınım özellikleri

Kritik üstü su karışımlarının difüzyon hızı yüksek ve viskozitesi düşüktür. Taşınım özellikleri ve karışabilirlik, kimyasal reaksiyonların hızını etkileyen önemli parametreleridir. Yüksek difüzyon ve düşük viskozite, birçok madde ile karışabilirlik özelliğiyle birleşince kritik üstü su homojen, hızlı ve efektif reaksiyonlar için mükemmel bir ortam haline gelmektedir. Bu sebeplerden dolayı yakın kritik ve kritik üstü su, heterojen katalizörlerle yapılacak reaksiyonlar için de çok iyi bir reaksiyon ortamı sağlamaktadır. Ayrıca kritik üstü su, yüksek difüzlenebilirliği ile kütle geçişi kısıtlamasını ve katalizör zehirlenmesini engeller.

2.5.5 Radikallerin çarpışma sıklığı

Kritik nokta civarındaki şartlarda suyun yüksek basınçlı bir ortamda bulunması, küçük molekül kütleli serbest radikallerin reaksiyon hızlarını ve çarpışma sıklığını artırmaktadır. Bu durum özellikle kritik üstü su ile yükseltgenme reaksiyonlarında önem taşımaktadır. Yüksek sıcaklık ve basınçtaki su ortamında yürüyen bütün reaksiyonlar, oksidasyonun en önemli reaksiyon basamağı olan OH ya da HO₂ serbest radikallerini içermektedir.

2.5.6 Dipol moment

Su, kalıcı dipole sahip olduğundan dolayı çeşitli reaksiyonlarda tepkimeye katılmaktadır. Örneğin, hidroliz reaksiyonlarında ya da su-gaz değişim reaksiyonlarında su, diğer bileşiklerle tepkimeye girer. Organik moleküllerin oksidasyonu sırasındaki bazı önemli reaksiyon basamaklarında suyun, aktivasyon bileşiğine katıldığı düşünülmektedir. Aktivasyon bileşiğinin oluşumuyla aktivasyon enerjisi düşmektedir. Bu da suyun katalizör olarak görev yaptığı anlamına gelmektedir.

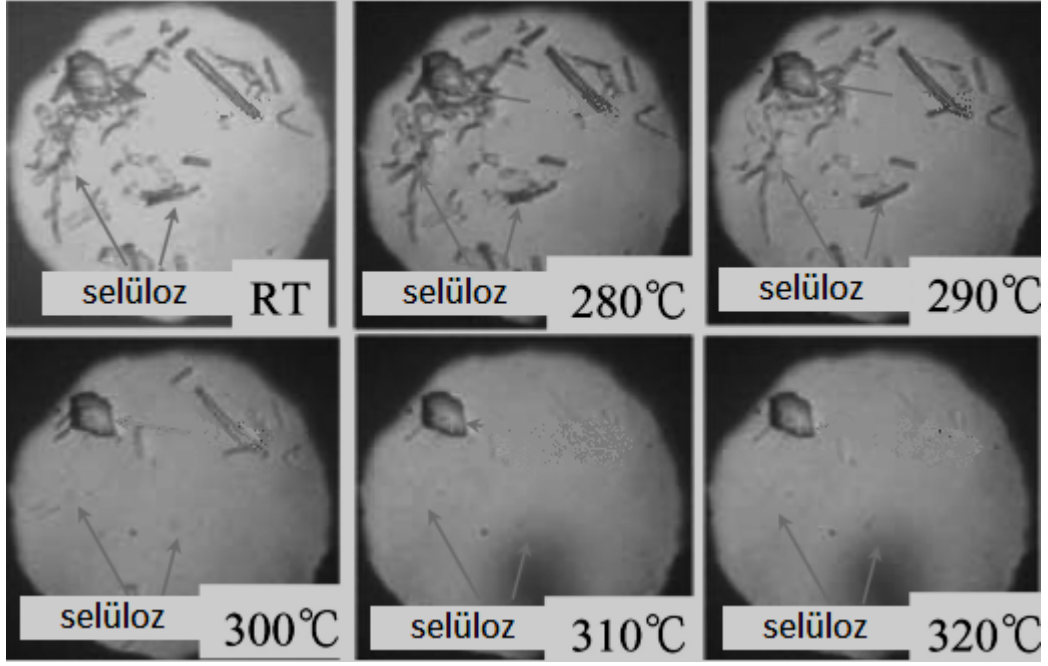
2.5.7 Hidrojen bağları

Hidrojen bağlarının miktarı, sıcaklık ve yoğunluğun fonksiyonudur. Normal şartlarda birçok su molekülü hidrojen bağlarıyla birbirine bağlıyken kritik noktaya yaklaştıkça hidrojen bağı yapmayan su molekülü sayısı artmaktadır. Hidrojen bağlarıyla oluşmuş bu ağın bozulması, tek bir su molekülünün hareketliliğini artırmaktadır. Su moleküllerinin ötelenme ve dönme hareketini engelleyen durum ortadan kalkınca su molekülünün yayınabilirliği ve çözücü ile çözünen madde arasındaki enerji transferi etkisi artar.

2.6 Model Biyokütle Olarak Selüloz ve Glikoz

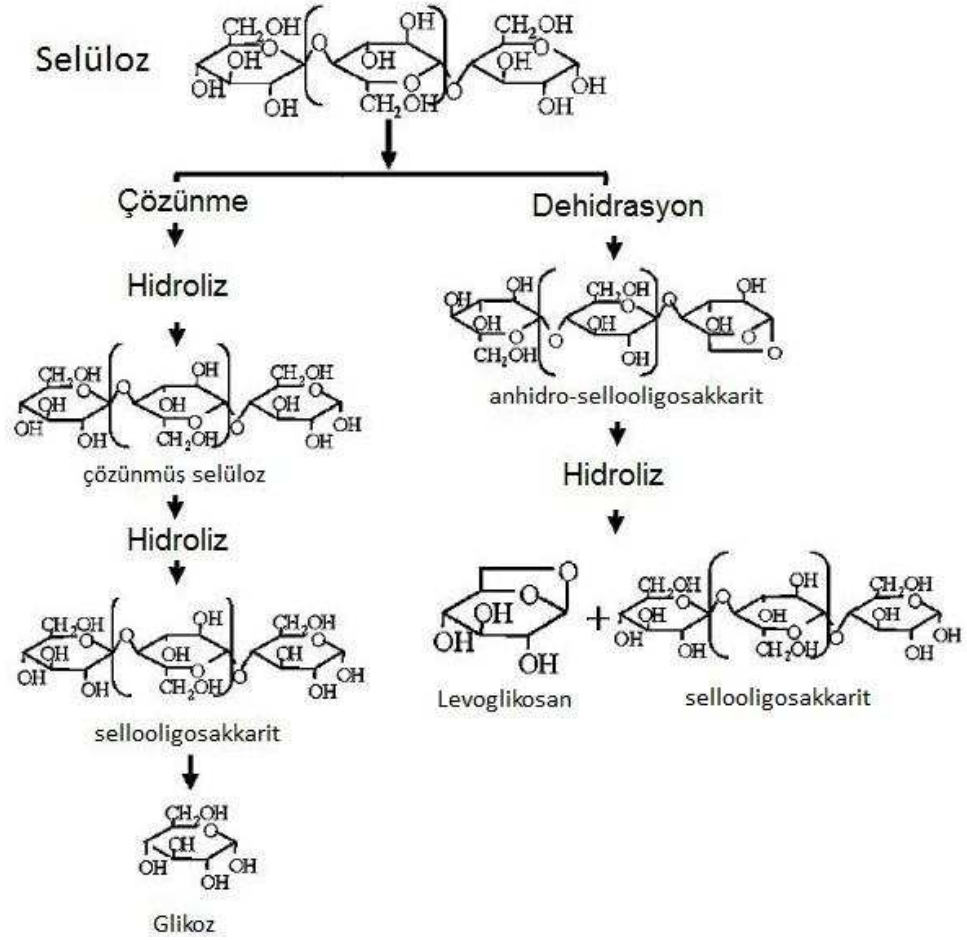
Hidrojenden enerji üretimi teknolojileri geliştikçe hidrojen eldesinin uygun yollarının aranması ve çeşitli kimyasalların fosil kaynaklardan elde ediliyor olması, alternatif bir yol olan hidrotermal dönüşüm teknolojisinin önemini artırmıştır. Hidrojen ve çeşitli kimyasalların elde edilebildiği bitkisel kaynaklı biyokütlelerin üçte ikisinin selülozik bir yapı içermesinden dolayı selülozun hidrotermal dönüşüm mekanizmasının aydınlatılması gerekmektedir ve bu alanda yapılan birçok çalışma, selülozun hidrotermal dönüşümünü incelemeyi amaçlamaktadır.

Matsumura ve arkadaşları, yaptıkları bir çalışmada reaksiyon ortamını DAC yöntemiyle görüntüleyerek normal şartlarda suda çözünmeyen selülozun, kritik şartlara yaklaştıkça çözündüğünü ortaya koymuşlardır (Matsumura vd. 2006). Selülozun faz davranışlarını ve parçalanma mekanizmasını inceleyen bu çalışmaya göre selülozun reaksiyon mekanizması, kritik şartlara yaklaştıkça heterojen hidrolizden homojen hidrolize doğru değişmektedir.



Şekil 2. 4 Kritik şartlara yaklaştıkça selülozun çözünmesi

Selülozun hidrotermal yöntemle parçalanmasıyla ilgili yapılan bazı çalışmalarda selülozun iki farklı yol izleyerek parçalandığı ortaya konmuştur (Matsumura vd. 2006, Osada vd. 2006). Bunlardan birincisi, selülozun glikozit bağlarının çözünerek hidroliz olması ve glikoz eldesi; diğeri ise glikozit bağlarının termal yolla kırılıp levoglikosanların oluşmasıdır (Şekil 2.5). Meydana gelen bu iki farklı parçalanma yolunun gaz ürünlerin oluşumuna etkisini incelemek amacıyla ayrıca glikozun model biyokütle olarak incelenmesi gerektiği düşünülmüştür.



Şekil 2. 5 Selülozun iki farklı yoldan bozunma mekanizması

2.7 Gerçek Biyokütle: Pirina

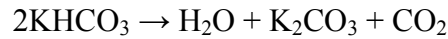
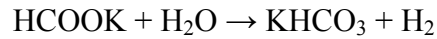
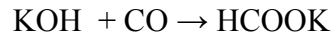
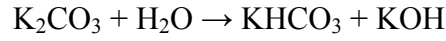
Pirina, zeytinyağı fabrikalarının bir artığı olup zeytin çekirdeği ve posasından oluşmaktadır. Zeytinin yağı çıkarıldıktan sonra elde edilen pirina, tekrar bir işlemde geçirilerek kalan yağı da alınır. Geriye kalan yağsız pirina, atık olarak adlandırılır ve hayvan yemi katkı maddesi olarak ya da yakıt olarak kullanılmaktadır. Zeytinyağı üretimi için kullanılan zeytinin yaklaşık kütlece % 45-55'i pirina olarak ayrılmaktadır.

Dünyadaki zeytin üretiminde lider ülkeler arasında olan ülkemizde çok miktarda pirina elde edilmektedir. Bu sebeple pirinin enerji üretimi için kullanılabilmesi ve pirinadan değerli kimyasalların elde edilebilmesi, ülkemiz açısından ayrı bir önem taşımaktadır.

2.8 Deneylerde Kullanılan Katalizörlerin Genel Özellikleri

2.8.1 Sodyum karbonat (Na_2CO_3)

Selülozun hidrotermal yöntemle gazlaştırılmasında Na_2CO_3 , K_2CO_3 , KOH gibi alkali katalizörler kullanılmaktadır. Bu alkali katalizörler, daha fazla hidrojen ve daha az CO oluşumuna sebep olmaktadır. Sınağ ve arkadaşları, biyokütlenin hidrotermal yöntemle gazlaştırılmasında K_2CO_3 'ın katalitik mekanizmasını aşağıdaki gibi özetlemişlerdir (Sınağ vd. 2003).



Bu mekanizmaya göre, potasyum karbonatın su ve karbon monoksit ile reaksiyonundan potasyum format oluşmaktadır. Potasyum formatın da suyla reaksiyona girmesiyle hidrojen oluşmaktadır. Daha sonra hidrojen ile birlikte oluşan bikarbonattan CO_2 ve K_2CO_3 oluşumuyla çevrim tamamlanmaktadır.

Minova ve arkadaşları, selülozun çeşitli şartlar altında parçalanmasını ve Na_2CO_3 'ın parçalanmaya etkisini incelemişlerdir (Minova vd. 1998). Belirlenen optimum şartlarda yapılan deneylerde Na_2CO_3 , selülozun parçalanmaya başladığı sıcaklığı düşürmüş ve suda çözünen ürün miktarında ve dolayısıyla da gaz miktarında artışa sebep olmuştur. Yapılan çalışmada selülozun parçalanma yolunun Na_2CO_3 etkisiyle Şekil 2.6a'dan Şekil 2.6b'ye değiştiği gözlenmiştir.



Şekil 2. 6 Selülozun parçalanmasına Na_2CO_3 'ün etkisi

Ayrıca yapılan çalışmada gazın bileşimine bakılmıştır. Ortamda katalizör yokken gazın çoğunluğu CO_2 iken, Na_2CO_3 ile yapılan deneylerde CO_2 miktarı azalmış, H_2 ve CH_4 miktarı artmıştır.

Fang ve arkadaşları Na_2CO_3 'ün selülozun parçalanmasına etkisini araştırmış ve gaz ürün miktarını artırıcı etkisini ortaya koymuşlardır (Fang vd. 2004). Bu çalışmaya göre maksimum gaz verimi 350°C 'de 1 saat reaksiyon süresiyle elde edilmiştir.

Ishida ve arkadaşları da yukarıda belirtilen çalışmalara benzer bir çalışma yapmışlar ve Na_2CO_3 'ün hidrojen miktarını artırdığı ve CO_2 miktarını azalttığını ortaya koymuşlardır (Ishida vd. 2009).

Sınağ ve arkadaşları, glikozun kritik üstü şartlarda gazlaştırılmasına, ısıtma hızının ve katalizörlerin etkisini incelemişlerdir (Sınağ vd. 2004). Katalizör olarak raney nikel ve K_2CO_3 kullanılan çalışmada, katalizörlerin gaz verimini önemli ölçüde artırdığı gözlenmiştir. Ayrıca ısıtma hızı ne kadar artırılırsa o kadar fazla gaz verimi elde edileceği belirtilmiştir.

2.8.2 Silika destekli nikel katalizörü

Silika ile desteklenmiş olan nikel metalinin katalitik etkinliği birçok bilim adamı tarafından araştırılmaktadır. Nikel metali, maliyeti düşürmek ve aktifliğini artırmak için silika gibi destek maddelerinin gözeneklerine tutturulmaktadır.

Minova ve arkadaşları, yaptıkları iki farklı çalışmada selülozun çeşitli şartlarda hidrotermal yöntemle parçalanmasını ve nikel katalizörünün etkisini incelemişlerdir (Minowa vd. 1998, Minowa and Inoue 1999). Bu çalışmalara göre selülozun parçalanması sırasında gaz oluşumu ile yağ ve kömür oluşumu arasında bir rekabet olduğu, nikel katalizörü kullanımının gaz oluşumunu artırdığı ve oluşan gazın suda çözünen ürünlerin parçalanmasından meydana geldiği belirtilmektedir. Ayrıca nikel katalizörünün çeşitli şartlarda metanasyon reaksiyonunu katalizleyerek metan oluşumunu artırdığı da belirtilmektedir.

Minova ve arkadaşları yaptıkları bir diğer çalışmada nikel katalizörünü farklı destek maddelerine tutturmuş ve bu destek maddelerinin etkisini ortaya koymuşlardır (Minowa and Ogi 1998). Yapılan deneylerde herhangi bir destek maddesine tutturulmamış nikel kullanıldığında en az katalitik aktivite gözlenmiştir. Destek maddesi olarak çeşitli oranlarda silika ya da silika-alumina karışımı kullanıldığında ise yüzey alanı çok fazla arttığı için katalitik aktivite de artmış fakat artan katalitik aktivitenin sadece destek maddesine ve yüzey alanına bağlı olmadığı, katalizör boyutunun da katalitik aktiviteye etki ettiği belirtilmiştir.

Belirtilen bu çalışmaların dışında selüloz, glikoz, lignin gibi model biyokütlelerin hidrotermal yöntemle çeşitli şartlarda bozunması ve nikel katalizörünün etkisiyle ilgili literatürde çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Fang vd. 2004, Yoshida vd. 2004, Waldner and Vogel 2005, Ishida vd. 2009). Yapılan bu çalışmalara göre nikel katalizörünün gaz verimini önemli ölçüde artırdığı belirtilmektedir.

2.8.3 Zeolit (ZSM-5)

Zeolitler, endüstriyel olarak özellikle hidrokarbonların dönüşüm reaksiyonları ve aromatik hidrokarbonların alkillenmesi reaksiyonlarında katalizör olarak sıkça kullanılmaktadır. Bu zeolitlerden endüstride en yaygın kullanılanı ZSM-5'tir.

ZSM-5, silisyum oksit ve alüminyum oksit içeren bir zeolit tipidir ve yüksek yüzey alanına sahiptir. Silika destekli nikel katalizörünün katalitik etkisinin silika molekülleriyle ve yüzey alanıyla ilişkisini kıyaslayabilmek için yüksek miktarda silika içeren ZSM-5 kullanılmıştır.

2.8.4 Kırmızı çamur

Soy metaller, birçok kataliz tepkimesi için çok aktiftirler. Fakat yüksek maliyet, düşük kararlılık, buharlaşma ve zehirlenme gibi sorunlar yüzünden kullanımları kısıtlıdır. Metal oksitler soy metallere göre daha az aktiftirler fakat düşük maliyetleri metal oksitleri daha kullanılır yapmaktadır. Ayrıca metal oksitler, arsenik, kurşun, fosfor ve halojen zehirlenmelerine karşı daha dirençlidirler.

Kırmızı çamur, alüminyum filizi olarak bilinen boksitin işlenmesi sırasında atık olarak ortaya çıkmaktadır. Yüksek miktarda Fe, Al, Ti ve düşük miktarda Si, Ca, Na oksitlerinin bir karışımını içeren kırmızı çamurun katalizör olarak kullanımı, ticari alanda büyük bir potansiyele sahiptir.

Genel olarak kırmızı çamurun ana bileşeni demir oksit (Fe_2O_3)'tir ve büyük miktarda bulunduğu için çamura karakteristik rengini vermektedir. Kırmızı çamurun içerdiği diğer temel bileşenler, alüminyum oksit (Al_2O_3), silisyum oksit (SiO_2), titanyum oksit (TiO_2), sodyum oksit (Na_2O), kalsiyum oksit (CaO) ve magnezyum oksit (MgO)'tir. Bu belirtilen metal oksitlerin yanında az miktarda K, Cr, V, Ni, Cu, Mn ve Zn içermektedir. Kırmızı çamurun bileşimi, alüminyum filizinin tipine, kalitesine ve kullanılan prosese göre değişmektedir.

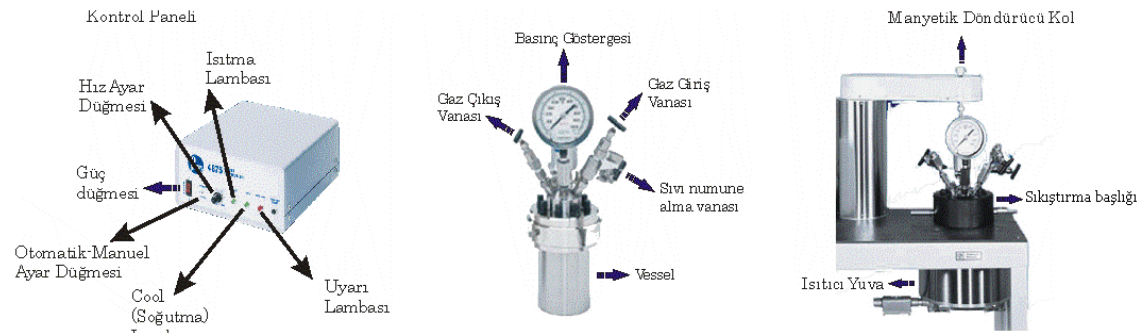
Yanık ve arkadaşları, farklı biyokütlelerin kritik üstü şartlarda gazlaştırılmasında çeşitli katalizörlerin etkisini incelemişlerdir (Yanık vd. 2008). Ayçiçeği sapının gazlaştırılmasında katalizör olarak kullanılan kırmızı çamur, katalizörsüz şartlara göre toplam gaz verimini azaltmış fakat oluşan hidrojen miktarını artırmıştır. Bununla birlikte oluşan karbon monoksit ve metan miktarı da azalmıştır. Aynı çalışmada biyokütle olarak mısır koçanı kullanılmış ve aynı şekilde toplam gaz veriminde azalma, oluşan hidrojen miktarında ise artış gözlenmiştir. Ayrıca çalışmanın sonuçları, ticari demir katalizörleriyle kıyaslanmış ve yaklaşık aynı sonuçların alındığı ve kırmızı çamurun, ticari demir katalizörlerinin yerini alabileceği belirtilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Deneyisel çalışmalarda; ekstra saf mikrokristal selüloz (Sigma Aldrich CAS: 9004-34-6, 435236), D(+)-Glikoz monohidrat (Merck) ile katalizör olarak Zeolit (Tip: ZSM-5, Acros Organics, CAS: 1318-02-1), Silika destekli Nikel (Acros Organics, % 70 wt Nikel % 13-19 wt SiO₂), Na₂CO₃ (MERCK) ve kırmızı çamur (Seydişehir alüminyum tesisi, Türkiye) kullanılmıştır. Ayrıca deneylerde kullanılan pirina, Muğla'da bulunan yerel bir zeytin işleme fabrikasından temin edilmiştir ve deneyler için 1 mm'lik eleklerden geçirilerek kullanılmıştır.

3.2 Hidrotermal Dönüşüm Sistemi



Şekil 3. 1 Hidrotermal dönüşüm sistemi

Kullanılan sistem; reaktör (1L kapasiteli), sıkıştırma başlığı, sıvı numune alma vanası, gaz besleme vanası, gaz çıkış vanası, manyetik karıştırıcı, basınç göstergesi, güvenlik diski, termočift ve sıcaklık kontrol panelinden oluşmaktadır. Sistemin ulaşabileceği en yüksek basınç 5000 psi (345 bar) ve en yüksek sıcaklık 500 °C'dir. Fakat cihazın kullanım ömrünü uzatmak ve çalışanların güvenliğini sağlamak açısından yapılan çalışmalarda bu değerler teorik değerler olarak kabul edilmiştir ve gerekmedikçe 4000 psi (276 bar) ve 450 °C'nin üzerine çıkılmamasına özen gösterilmiştir.

3.3 Deneylerin Yapılışı

Deneyler küttelece % 2' lik 400 mL selüloz, glikoz ya da pirina çözeltisi kullanılarak 200 °C, 275 °C ve 350 °C sıcaklıklarda 1 saat bekleme süresinde yapılmıştır. Katalizörlerle yapılan deneylerde katalizör miktarı, katalizör/selüloz oranı %0,5, %1, %5, %10, %12 ve %15 gibi çeşitli oranlarda kullanılmıştır. Deneylerde inert ortam sağlamak için başlangıçta N₂ ile süpürme işlemi yapılmıştır.

Deneye başlamadan önce yukarıda verilen derişimdeki çözelti ve katalizör reaktöre konmuş ve reaktörün başlığı gövde üzerine yerleştirilmiştir. Bağlantı elemanları gövdeye oturtulup sıkıldıktan sonra bütün vanaların kapalı olduğu kontrol edilip, ortamda bulunan havayı gidermek için azot ile süpürme işlemi yapılmıştır. Deney sıcaklığında istenilen basıncı elde edebilmek ve suyun buharlaşmasını önlemek amacıyla N₂ ile sisteme 2 bar başlangıç basıncı verilmiştir. Daha sonra sistem, sıcaklık kontrol paneli yardımıyla istenilen sıcaklığa getirilmiştir. Deney süresince sıcaklık ve basınç değerleri düzenli aralıklarla kaydedilmiş ve deney sıcaklığına ve basıncına gelindiğinde deney süresi başlatılmıştır. 1 saat boyunca sabit sıcaklık ve basınçta hidrotermal dönüşüm işlemi gerçekleştirilmiş ve deneyin bitiminde sıcaklık 25 °C'ye düşürülüp sistem soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan sistemin sahip olduğu basınç değeri, gaz verimini hesaplamak amacıyla kaydedilmiş ve dönüşüm sonucunda oluşan gaz, gaz çıkış vanasından basınca dayanıklı gaz toplama kabına alınmıştır. Daha sonra bağlantılar sökülmüş, başlık kısmı reaktörden ayrılmış ve katı partikülleri içeren heterojen çözelti reaktörden dışarı alınarak süzme işlemi uygulanmıştır. Bu işlemle sulu ve katı faz ayrılarak katı, 105 °C' de kurutulmuştur.

Reaksiyon sonunda elde edilen gazın basıncı yardımıyla ideal gaz denkleminde gazın toplam mol sayısı hesaplanmıştır. Daha sonra mikro GC analiziyle gazların % mol miktarları bulunmuş ve gaz verimi ile gaz bileşenlerinin miktarı, aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanmıştır.

$$Bileşen (g) = \frac{n_T \times n_1 \times M_1}{100}$$

n_T : Toplam gaz miktarı (mol) *Bileşen*

n_1 : Gazdaki bir bileşenin yüzde miktarı (% mol)

M_1 : Gazdaki bir bileşenin mol kütlesi

$$Gaz \text{ verimi}(\%) = \frac{m_2}{m_1} \times 100$$

m_2 : Deneyden sonraki gaz miktarı (g)

m_1 : Başlangıçtaki numune miktarı (g)

3.4 Gaz, Sıvı ve Katı Fazın İncelenmesinde Kullanılan Analiz Yöntemleri

Gaz fazın içerdiği hidrojen, metan, karbon monoksit, karbon dioksit, su buharı, etan ve etilen miktarları mikro GC analiziyle belirlenmiştir. Sıvı faza geçen ürün miktarını belirlemek amacıyla toplam organik karbon (TOC) analizi ve katı faz olarak kalan ürün miktarını belirlemek amacıyla da elementel analiz yapılmıştır.

3.4.1 Mikro Gaz Kromatografisi (micro GC)

Deneylerden elde edilen gaz fazın analizi, SRA Instruments microGC T-3000 cihazında yapılmıştır. Mikro GC cihazı, analizi yapılacak gazların çeşitlerine göre değişen modüllerden oluşmaktadır. Her bir modül, elektronik basınç düzenleyici, basınçlı vana sistemi, enjeksiyon vanası, kılcal kolon ve termal iletkenlik dedektörü (TCD)'nden oluşmaktadır. Sistemde taşıyıcı gaz olarak argon ve helyum kullanılmıştır.

Yapılan deneylere göre selüloz, glikoz ya da pirinadan elde edilen gaz fazın bileşimindeki H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ ve C₂H₆ miktarları % mol olarak ölçülmüştür. Gaz numunelerin analizi sırasında kullanılan metod, Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3. 1 Mikro GC analiz metodu

	<i>Modül A</i>	<i>Modül B</i>
Enjeksiyon Sıcaklığı	90 °C	90 °C
Kolon Sıcaklığı	90 °C	70 °C
Kolon Basıncı	28 psi	25 psi
Numune alma süresi	30 saniye	
“Backflush” Süresi	10 saniye	
Analiz Süresi	350 saniye	

3.4.2 Toplam organik karbon (TOC) analizi

Toplam organik karbon analizi Shimadzu TOC-VCSH cihazında yapılmıştır. Hesaplama yapılırken sıvı fazın toplam karbon dengesine daha yakın bir sonuç elde edebilmek için toplam organik karbon miktarı yerine toplam karbon (organik + inorganik) miktarı dikkate alınmıştır. Sıvı fazın toplam karbon miktarı ve yüzde karbon miktarı, aşağıdaki denklemler yardımıyla hesaplanmıştır. Analiz sonuçları ppm (mg/L) cinsinden olup, g/mL birimine çevirmek için 1×10^6 değerine bölünmüştür.

$$M_c = \frac{TC}{1 \times 10^6} \times V_\zeta$$

$$Y_c = \frac{M_c}{M_b} \times 100$$

M_c : Sıvı fazın toplam karbon miktarı (g)

Y_c : Sıvı fazın yüzde karbon miktarı

TC : Toplam karbon (ppm)

V_ζ : Çözeltinin hacmi (mL)

M_b : Biyokütlenin içerdiği karbon miktarı (g)

3.4.3 Elementel analiz

Selüloz numunesinin elementel analizi LECO 932 CHNS elementel analiz cihazında yapılmıştır. Selülozun yapısındaki karbon, azot, kükürt ve hidrojen yüzde olarak ölçülmüştür. Element yüzdeleri yüksek sıcaklıkta (1000-1100 °C) yakma yoluyla tayin edilmektedir. Yaklaşık 2 mg'lık örnek, kalay veya gümüş kapsüller içerisine yerleştirilip, örnek yükleme kısmına konmakta, ortama bu esnada oksijen beslenerek örnek fırına düşürülüp yakma işlemi gerçekleştirilmektedir. CHNS analizinde karbonun yanması sonucu oluşan CO₂, H₂, H₂O, N₂ ve SO₂ gazları üzerinden numunedeki C, H, N ve S miktarları yüzde olarak cihazdan alınmaktadır. Sistemde karbon, hidrojen ve kükürt infrared absorpsiyon, azot ise termal iletkenlik detektörü ile tayin edilmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Selüloz Sonuçları

Selülozun kritik altı koşullarda farklı sıcaklıklarda (200-350 °C) hidrotermal yöntemle gazlaştırılması ve kırmızı çamur, Na₂CO₃, ZSM-5 ve silika destekli nikel katalizörlerinin gazlaştırmaya etkisi, aşağıdaki deney sonuçlarıyla ortaya konmuştur.

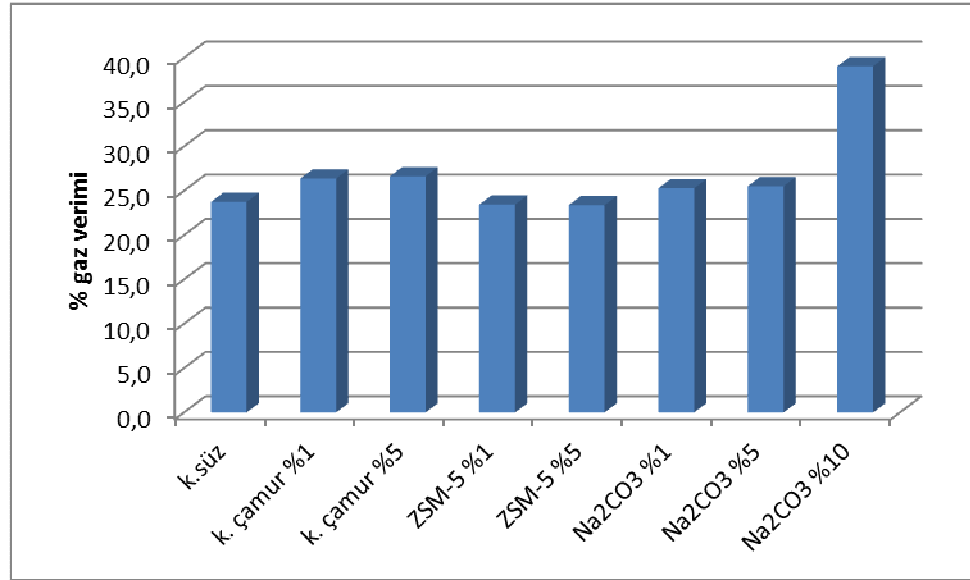
Çizelge 4.1’de 350 °C’de 1 saat bekleme süresinde katalizörsüz ve selüloza göre çeşitli kütle oranlardaki katalizörlerle yapılan deneylerin gaz verimleri ve g selüloz başına mmol gaz bileşimleri verilmiştir.

Çizelge 4. 1 Selüloz deneylerinden elde edilen % gaz verimleri ve g selüloz başına mmol gaz bileşimleri

Katalizör	% verim	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
Katalizörsüz	23,7	3,950	1,866	2,040	0,134	0,074	0,020	0,115
Kırmızı çamur %1	26,4	4,570	1,801	2,065	0,135	0,050	0,024	0,161
Kırmızı çamur %5	26,6	5,000	1,194	2,258	0,100	0,038	0,023	0,195
Na ₂ CO ₃ %1	25,3	4,791	1,113	1,989	0,104	0,049	0,023	0,129
Na ₂ CO ₃ %5	25,5	4,359	1,750	4,583	0,103	0,056	0,026	0,065
Na ₂ CO ₃ %10	39,1	7,565	1,560	4,981	0,069	0,044	0,029	0,045
ZSM-5 %1	23,5	4,368	1,161	1,790	0,100	0,018	0,021	0,131
ZSM-5 %5	23,4	4,389	1,069	1,818	0,099	0,040	0,021	0,154
Silika destekli Ni % 0,5	25,2	3,260	2,779	3,000	0,148	0,158	0,025	0,658
Silika destekli Ni % 1	30,3	5,155	1,826	2,925	0,101	0,044	0,024	0,561
Silika destekli Ni % 5	43,7	8,153	0,185	25,414	1,118	0,025	0,126	0,000
Silika destekli Ni % 10	47,1	6,710	0,283	48,970	3,601	0,108	0,343	0,000
Silika destekli Ni % 12	62,0	9,900	0,491	48,538	3,556	0,083	0,491	0,000
Silika destekli Ni % 15	57,4	10,165	0,291	36,279	2,235	0,049	0,325	0,000

Şekil 4.1’de katalizörsüz ve kırmızı çamur, ZSM-5, Na₂CO₃ katalizörleriyle 350 °C ve 1 saat bekleme süresinde yapılan deneylerin % verimleri gösterilmiştir. Katalizör kullanılmadan yapılan deneylerde gaz verimi % 24 olarak bulunmuştur. Katalizör olarak % 1 kırmızı çamur kullanıldığında gaz veriminde çok az bir artış meydana gelmiş ve verim % 26 olmuştur. Kullanılan kırmızı çamur miktarı % 5 olduğunda ise % 1’deki sonuçla yaklaşık aynı verim elde edilmiş ve kırmızı çamur miktarını artırmanın gaz verimine bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Katalizör olarak yine % 1 ve % 5 oranında ZSM-5 kullanıldığında katalizörsüz sonuçlarla yaklaşık aynı değerler elde edilmiş ve

ZSM-5'in hidrotermal yöntemle selülozun gazlaştırılmasına herhangi bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Katalizör olarak % 1 ve % 5 oranında Na_2CO_3 kullanıldığında gaz veriminde çok az bir artış gözlenmiş ve her iki deneyden de yaklaşık % 25 gaz verimi elde edilmiştir.



Şekil 4. 1 Selülozun hidrotermal dönüşümünden elde edilen gaz verimine kırmızı çamur, ZSM-5 ve Na_2CO_3 katalizörlerinin etkisi

Minova ve arkadaşlarının selülozun parçalanmasına farklı sıcaklıklarda ve 1 saat bekleme süresinde Na_2CO_3 'ın etkisini ortaya koydukları çalışmada oluşan yağ ve katı miktarının kütlece % 5 Na_2CO_3 kullanımıyla 300 °C'de sabitlendiği ve daha yüksek sıcaklıklara çıkılsa da değişmediği belirtilmektedir (Minowa vd. 1998). Daha yüksek sıcaklıklarda yağ ve katı miktarının değişmemesinin yanında suda çözünen ürün miktarının azalıp gaz ürün miktarının artması, suda çözünen ürünlerin parçalanarak gaz ürünlere dönüştüğünü göstermektedir.

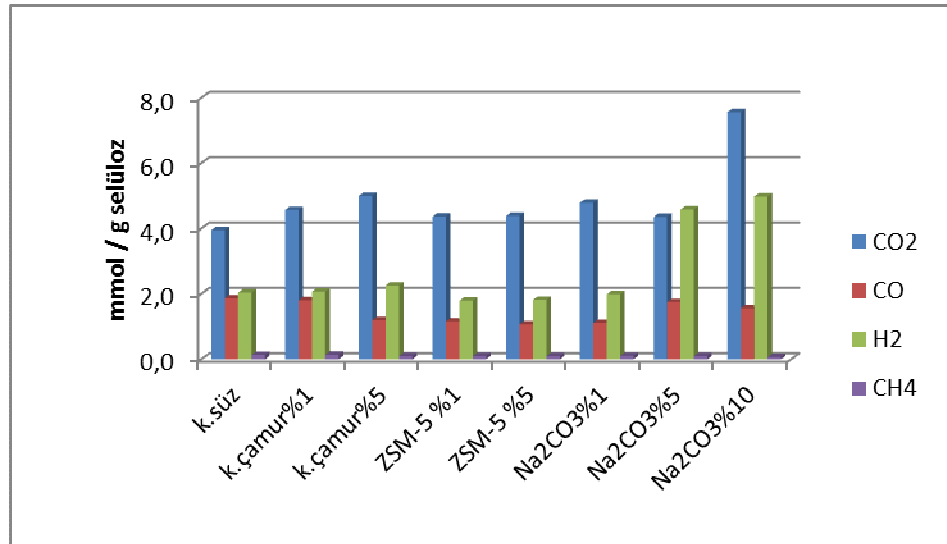
Fang ve arkadaşları benzer bir çalışmada kütlece % 0,83 Na_2CO_3 kullanarak maksimum gaz verimini % 19 olarak 350 °C'de 1 saat bekleme süresinde elde etmişlerdir (Fang vd. 2004). Aynı şartlarda katalizörsüz yapılan deneyde maksimum gaz verimi % 8'dir. Yapılan bu çalışmada bizim çalışmamızdan farklı olarak su/selüloz miktarı daha düşüktür. Parçalanma sırasında buhar oluşum tepkimesi gerçekleşmektedir ve bu

tepkimede su harcanmaktadır. Bizim sonuçlarımızdan daha düşük gaz verimi elde etmelerinin sebebi bu olabilir.

Yaptığımız çalışmada kullanılan Na_2CO_3 miktarı % 10'a çıkarıldığında ise gaz verimi gözle görülür bir artışla % 39 değerine ulaşmıştır. Bu da Na_2CO_3 'ın suda çözünen ürünlerin parçalanmasında etkin rol oynadığını göstermektedir.

Şekil 4.2'de katalizörsüz ve kırmızı çamur, ZSM-5, Na_2CO_3 katalizörleriyle yapılan deneylerin gaz bileşimleri gösterilmiştir. Gazın bileşiminde etan ve etilen gazları da bulunmasına rağmen miktarları çok az olduğu için grafikte belirtilmemiştir. Farklı oranlarda kullanılan kırmızı çamur ve ZSM-5 katalizörlerinin gaz verimine herhangi bir etkisi olmadığı gibi gazın bileşimine de bir etkisi görülmemiştir.

Katalizör olarak % 1 oranında Na_2CO_3 kullanımının gazın bileşimine de bir etkisi olmamıştır. Fakat % 5 oranında Na_2CO_3 kullanıldığında gazın verimi değişmese de H_2 ve CO_2 miktarlarında artış, CO miktarında ise azalış gözlenmeye başlanmış; % 10 oranında Na_2CO_3 kullanıldığında ise bu artış ve azalışlar gözle görülür biçimde olmuştur. H_2 ve CO_2 'in artıp CO'nin azalması, bu şartlarda su-gaz değişimi reaksiyonunun olduğunu göstermektedir.



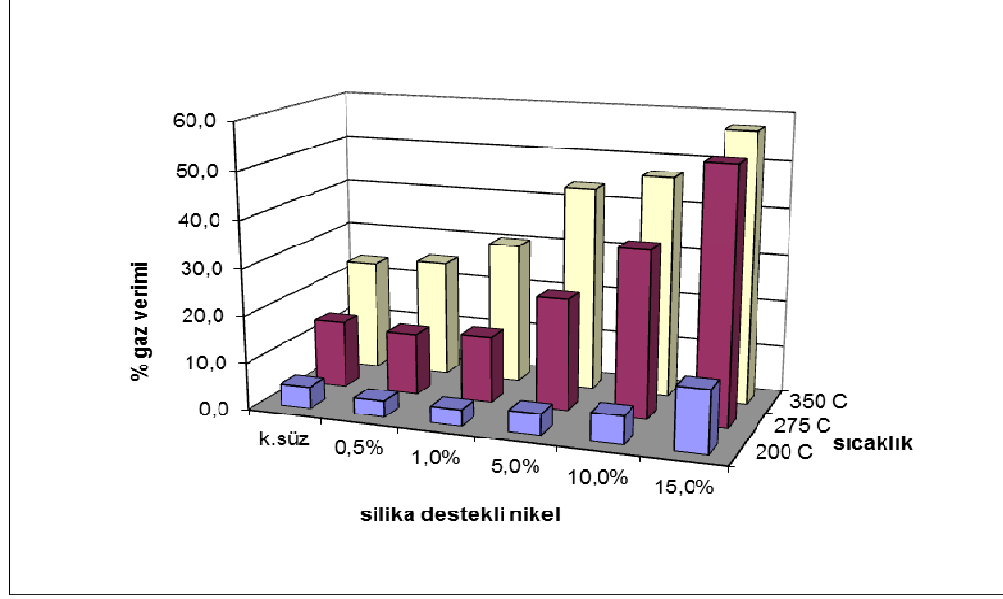
Şekil 4. 2 Selülozun hidrotermal dönüşümünden elde edilen gazın bileşimine kırmızı çamur, ZSM-5 ve Na_2CO_3 katalizörlerinin etkisi

Katalizör olarak çeşitli oranlarda silika destekli nikel kullanıldığında en yüksek gaz verimleri elde edilmiştir. Çizelge 4.2’de çeşitli sıcaklıklarda ve farklı oranlarda kullanılan silika destekli nikel katalizörünün selülozun hidrotermal yöntemle gazlaştırılmasından elde edilen yüzde gaz verimleri ve g selüloz başına mmol gaz bileşimleri verilmiştir.

Çizelge 4. 2 Silika destekli nikel katalizörünün selülozun hidrotermal dönüşümünden elde edilen gazın verimine ve bileşimine etkisi

Sıcaklık	mmol/g selüloz	% verim	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
200 °C	Si destekli Ni % 0,5	3,4	0,650	0,070	0,646	0,000	0,113	0,000	0,013
	Si destekli Ni %1	3,4	0,646	0,109	0,655	0,004	0,074	0,000	0,003
	Si destekli Ni %5	4,5	0,918	0,025	1,083	0,028	0,044	0,005	0,000
	Si destekli Ni %10	5,9	1,229	0,000	1,339	0,091	0,038	0,015	0,000
	Si destekli Ni %15	13,1	2,543	0,000	5,126	0,384	0,098	0,049	0,000
275 °C	Si destekli Ni % 0,5	13,2	2,349	0,801	2,203	0,014	0,071	0,001	0,014
	Si destekli Ni %1	14,2	2,596	0,746	2,635	0,018	0,054	0,000	0,015
	Si destekli Ni %5	23,8	4,839	0,089	7,055	0,396	0,034	0,053	0,000
	Si destekli Ni %10	35,4	6,803	0,019	10,091	1,690	0,048	0,213	0,000
	Si destekli Ni %15	53,5	9,611	0,013	18,725	3,679	0,075	0,479	0,000
350 °C	Si destekli Ni % 0,5	25,2	3,260	2,779	3,000	0,148	0,158	0,025	0,658
	Si destekli Ni %1	30,3	5,155	1,826	2,925	0,101	0,044	0,024	0,561
	Si destekli Ni %5	43,7	8,153	0,185	25,414	1,118	0,025	0,126	0,000
	Si destekli Ni %10	47,1	6,710	0,283	48,970	3,601	0,108	0,343	0,000
	Si destekli Ni %12	62,0	9,900	0,491	48,538	3,556	0,083	0,491	0,000
	Si destekli Ni %15	57,4	10,165	0,291	36,279	2,235	0,049	0,325	0,000

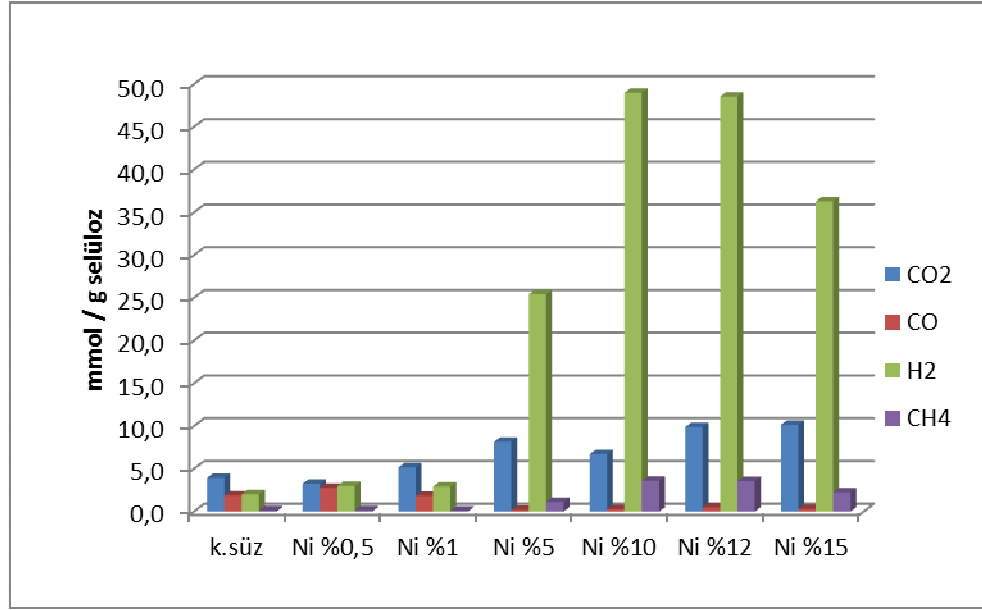
Şekil 4.3’de farklı sıcaklıklarda ve farklı oranlarda katalizör içeren deneylerin gaz verimleri verilmiştir. 200 °C sıcaklıkta % 10’un üzerinde katalizör kullanıldığında gaz veriminde bir artış başlamış ve bu artış az miktarla sınırlı kalmıştır. 275 °C’de elde edilen gaz verimi, % 5 katalizör miktarından sonra artış göstermiştir. 350 °C’de ise % 1 katalizör miktarı bile gözle görülür bir artışa sebep olmaktadır.



Şekil 4. 3 Çeşitli oranlarda silika destekli nikel katalizörüyle yapılan deneylerin gaz verimleri

Liteatüre göre selüloz hidrotermal yöntemle 260 °C’de bozunmaya başlamaktadır (Minowa vd. 1998). Bu veriler, literatürü desteklemektedir. 200 °C’de ortamda çok az miktarda olan glikoz oligomerleri çözünmekte ve az da olsa gaz veriminde bir artışa sebep olmaktadır. 275 °C ve 350 °C’de selülozun tamamı parçalandığı için gaz ürüne dönüşüm daha fazla olmakta ve katalizörle doğru orantılı olarak artmaktadır.

Şekil 4.4’de ise en yüksek gaz veriminin elde edildiği 350 °C sıcaklıkta kütlece çeşitli oranlarda kullanılan silika destekli nikel katalizörünün gaz bileşimine etkisi gösterilmektedir. Kütlece % 0,5 ve % 1 oranında nikel katalizörü kullanımının diğer sonuçlara kıyasla gaz bileşimine fazla bir etkisi olmamıştır. % 5 oranında nikel katalizörü kullanıldığında elde edilen hidrojen miktarı katalizörsüze göre 13 katına çıkmış, bu değer % 10 katalizör kullanıldığında ise 24 kat olmuştur. Ayrıca CO₂ miktarında artış ve CO miktarında da azalış meydana gelmiştir. Literatürdeki çalışmalarla paralel olarak bu veriler göstermektedir ki buhar oluşum reaksiyonuyla hidrojen ve CO oluşmakta, oluşan CO ise su-gaz değişim reaksiyonunda kullanılarak CO₂ ve hidrojen oluşmaktadır.

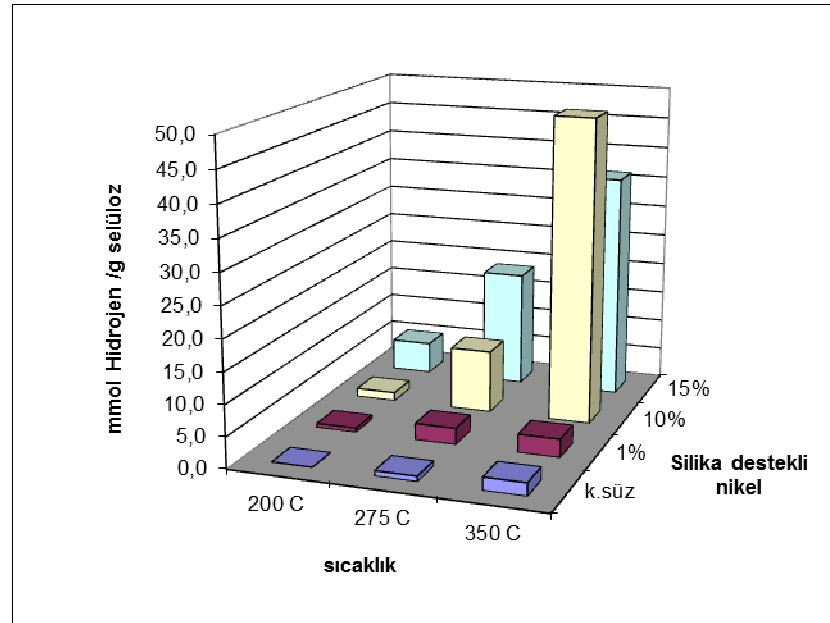


Şekil 4. 4 Çeşitli oranlardaki silika destekli nikel katalizörünün 350 °C'de gaz bileşimine etkisi

Katalizör miktarı daha da artırıldığında ise elde edilen hidrojen miktarında azalma gözlenmiştir. Bu azalma katalizör miktarıyla doğru orantılı olarak değişmektedir. Elde edilen veriler sonucunda gaz verimleri de göz önünde bulundurulduğunda, selülozun gazlaştırılarak hidrojen eldesi için optimum nikel katalizörü miktarı % 10 olarak belirlenmiştir.

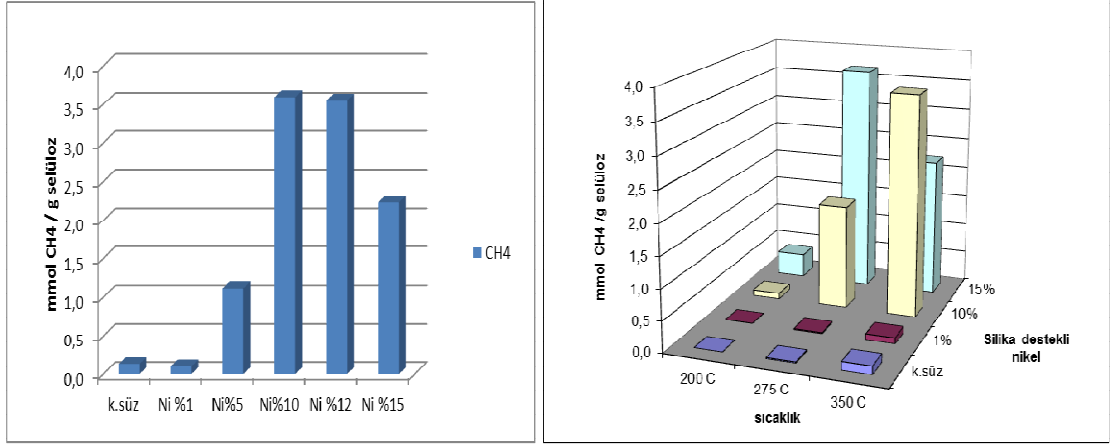
Minowa ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada çeşitli destek maddeleri üzerine tutturulmuş nikel katalizörünün selülozun hidrotermal dönüşümündeki etkisini incelemişlerdir (Minowa ve Ogi 1998). Bu çalışmaya göre maksimum gaz verimi 350 °C ve 1 saat bekleme süresinde elde edilmiştir. Bu şartlarda kütlece % 20 katalizör kullanılarak çeşitli oranlarda kullanılan silika ve alumina destek maddesine bağlı olarak % 48 ile % 78 arasında gaz verimleri elde edilmiştir. Silika destekli nikel katalizörü kullanıldığında elde edilen gaz verimi yaklaşık % 58 olarak verilmiştir. Elde edilen bu gazın hidrojen içeriği ise yaklaşık 35 mmol olarak verilmiştir. Yapılan bu çalışmada bizim çalışmamızdan farklı olarak silika destekli nikel katalizörü kütlece % 50 nikel içermektedir ve bu çalışmanın selüloz/su oranı da bizim çalışmamızdan farklıdır. Ayrıca katalizörün etkinliğinin sadece destek maddesine bağlı olmadığı, kullanılan katalizörün parçacık boyutuna göre de değişebileceği bu çalışmada belirtilmiştir. Optimum katalizör miktarının bizim değerimizden daha büyük bulunmasının ve aynı şartlarda bizim elde

ettiğimizden daha az hidrojen elde etmelerinin sebebi bu farklılıklarla ilişkilendirilebilir. Silika destekli nikel katalizörünün hidrojen miktarına etkisinin sıcaklığa bağlılığı şekil 4.5’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi tüm sıcaklıklarda kullanılan katalizör miktarı arttıkça hidrojen verimi de artmaktadır. 200 °C sıcaklıkta selüloz parçalanmaya başlamadığı için hidrojen verimi çok küçük değerlerde kalmaktadır. Selülozun tamamen parçalandığı 275 °C sıcaklıkta katalizörün etkinliğinin arttığı görülmektedir. Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ise optimum hidrojen verimi % 10 katalizör miktarıyla elde edilmiştir.



Şekil 4. 5 Silika destekli nikel katalizörünün hidrojen miktarına etkisinin sıcaklığa bağlılığı

Ortamda meydana gelen reaksiyonların yanında metanasyon reaksiyonu da gerçekleşmektedir. Şekil 4.6’da farklı oranlarda kullanılan silika destekli nikel katalizörünün ve sıcaklığın metan oluşumuna etkisi gösterilmektedir. En yüksek metan değeri 275 °C sıcaklıkta % 15 oranındaki katalizörle elde edilmiş olsada, hidrojen için optimum değerler olan 350 °C sıcaklık ve % 10 oranındaki katalizörle elde edilen metan miktarı, bu değere çok yakındır.



Şekil 4. 6 Silika destekli nikel katalizörünün ve sıcaklığın metan oluşumuna etkisi

Minowa ve arkadaşlarının yukarıda bahsedilen çalışmasında ayrıca metan oluşumu da incelenmiştir (Minowa ve Ogi 1998). Bu çalışmaya göre kütlece % 20 silika destekli nikel katalizörüyle 350 °C ve 1 saat bekleme süresinde yapılan deneylerde yaklaşık 25 mmol metan elde edilmiştir. Bizim çalışmamızdan daha fazla metan elde edilmesinin nedeni, bu çalışmadaki deney şartlarının yukarıda da belirtilen farklılıklarından dolayı olabilir. Elde edilen sonuçlar kıyaslandığında bizim deney şartlarımızda metanasyon reaksiyonu daha az gerçekleşmiştir.

4.2 Glikoz Sonuçları

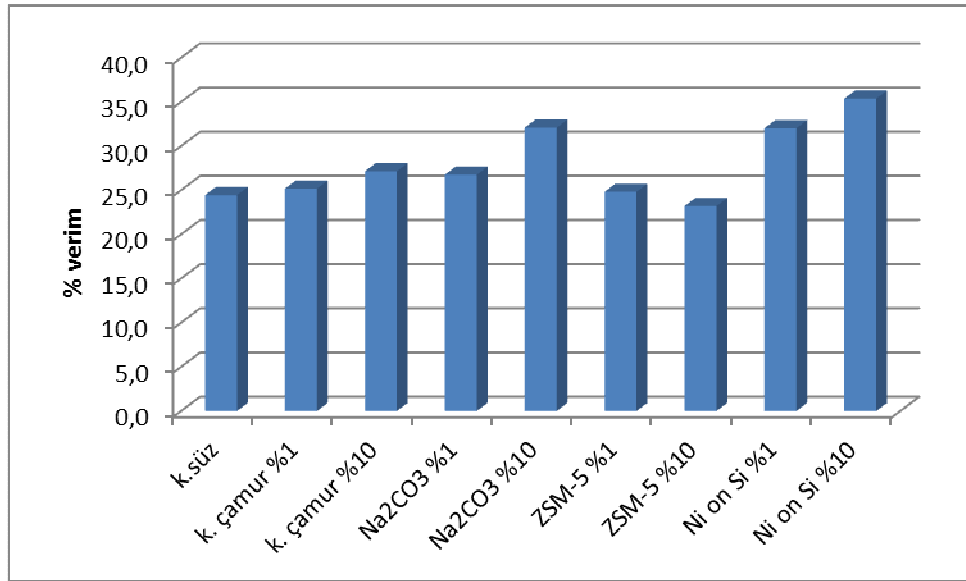
Glikozun kritik altı koşullarda farklı sıcaklıklarda (200-350 °C) hidrotermal yöntemle gazlaştırılması ve kırmızı çamur, Na₂CO₃, ZSM-5 ve silika destekli nikel katalizörlerinin gazlaştırmaya etkisi, aşağıdaki deney sonuçlarıyla ortaya konmuştur.

Çizelge 4.3’de 350 °C’de 1 saat bekleme süresinde katalizörsüz ve glikoza göre çeşitli kütle oranlardaki katalizörlerle yapılan deneylerin gaz verimleri ve g glikoz başına mmol gaz bileşimleri verilmiştir

Çizelge 4. 3 Glikozun hidrotermal dönüşümünden elde edilen gazın verimine ve bileşimine çeşitli katalizörlerin etkisi

Katalizör	% verim	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄
Katalizörsüz	24,5	4,500	1,256	2,126	0,115	0,038	0,019	0,144
Kırmızı çamur %1	25,2	4,519	1,465	1,866	0,139	0,044	0,020	0,146
Kırmızı çamur %10	27,2	4,473	2,139	2,350	0,173	0,066	0,029	0,188
Na ₂ CO ₃ %1	26,8	5,114	1,143	2,296	0,073	0,046	0,025	0,110
Na ₂ CO ₃ %10	32,1	6,424	0,931	3,304	0,141	0,064	0,031	0,046
ZSM-5 %1	24,8	4,476	1,500	1,999	0,041	0,055	0,021	0,105
ZSM-5 %10	23,2	3,795	1,913	2,154	0,144	0,055	0,020	0,115
Silika destekli Ni % 1	32,0	5,636	1,616	3,184	0,141	0,056	0,033	0,580
Silika destekli Ni % 10	35,4	6,771	0,144	17,373	0,841	0,038	0,096	0,003

Şekil 4.7’de katalizörsüz ve kırmızı çamur, ZSM-5, Na₂CO₃ ve silika destekli nikel katalizörleriyle 350 °C ve 1 saat bekleme süresinde yapılan deneylerin % verimleri gösterilmiştir.

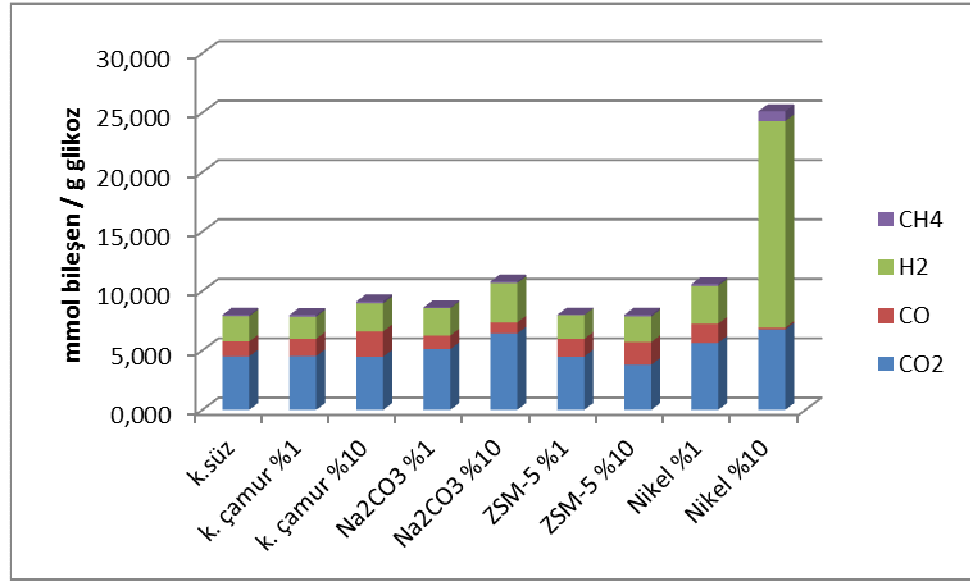


Şekil 4. 7 Glikozun hidrotermal dönüşümünden elde edilen gazın verimine katalizörlerin etkisi

Katalizör kullanılmadan yapılan deneylerde % 24,5 verim elde edilmiştir. Katalizör olarak % 1 kırmızı çamur kullanıldığında katalizörsüz yapılan deneye göre yaklaşık aynı sonuç elde edilmiştir. Kullanılan kırmızı çamur miktarı % 10’a çıkarıldığında ise gaz veriminde çok az bir artış gözlenmiş ve % 27,2 verim elde edilmiştir. Katalizör olarak % 1 oranında Na₂CO₃ kullanımı gaz veriminde az bir artışa sebep olurken katalizör miktarını % 10’a çıkardığımızda gaz veriminde gözle görülür bir artış

meydana gelmiş ve bu verim % 32,1 olarak hesaplanmıştır. Katalizör olarak % 1 ve % 10 oranında ZSM-5 kullanıldığında katalizörsüz deneyle yaklaşık aynı sonuç elde edilmiş ve ZSM-5 kullanımının gaz verimine herhangi bir etkisi olmadığı görülmüştür. Katalizör olarak % 1 oranında silika destekli nikel kullanıldığında gaz veriminde ciddi bir artış meydana gelmiş ve bu verim % 32 olarak hesaplanmıştır. Katalizör oranı % 10'a çıkarıldığında ise verim biraz daha artarak % 35,4 olmuştur.

Şekil 4.8'de katalizörsüz ve kırmızı çamur, ZSM-5, Na_2CO_3 ve silika destekli nikel katalizörleriyle yapılan deneylerin gaz bileşimleri gösterilmiştir. Gazın bileşiminde etan ve etilen gazları da bulunmasına rağmen miktarları çok az olduğu için grafikte belirtilmemiştir.



Şekil 4. 8 Glikozun hidrotermal dönüşümünden elde edilen gazın bileşimine katalizörlerin etkisi

Farklı oranlarda kullanılan kırmızı çamur ve ZSM-5 katalizörlerinin ve % 1 oranında kullanılan Na_2CO_3 katalizörünün gaz verimine herhangi bir etkisi olmadığı gibi gazın bileşimine de bir etkisi görülmemiştir. % 10 oranında kullanılan Na_2CO_3 katalizörü gaz verimini artırdığı için gazın bileşiminde bulunan CO_2 ve H_2 miktarı da artmıştır. CO miktarında gözlenen azalış ise su-gaz değişimi reaksiyonunun meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. % 1 oranında silika destekli nikel katalizörü kullanıldığında gaz veriminin artmasıyla gaz bileşimindeki CO_2 , H_2 ve CO miktarları artarken, kullanılan

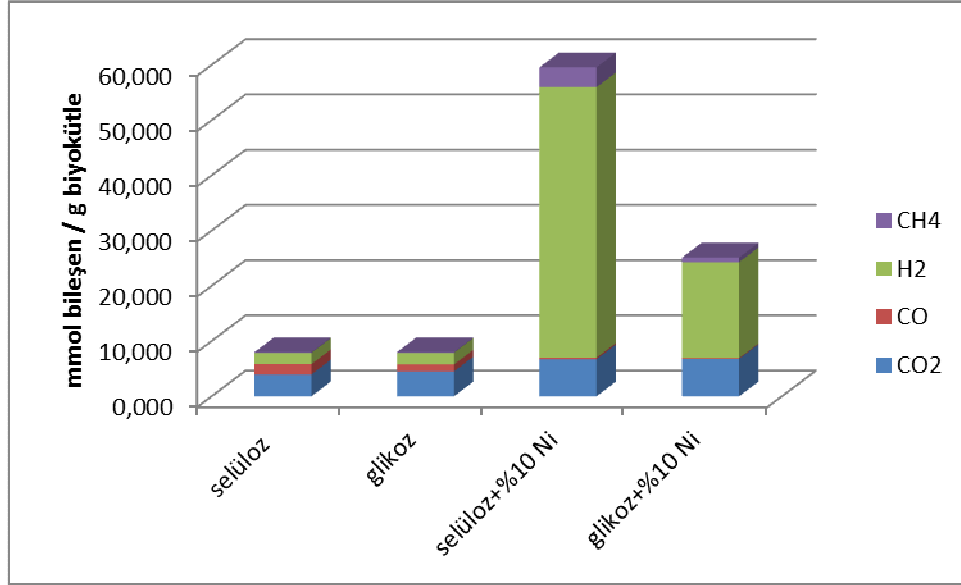
katalizör miktarı % 10'a çıkarıldığında H_2 miktarında çok büyük bir artış gözlenmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi % 10 silika destekli nikel katalizörü kullanıldığında % 1'e göre gaz verimi çok az artmıştır fakat H_2 miktarındaki bu büyük artış ile birlikte CO miktarının yaklaşık olarak 11 kat azalması, gaz ürünler arasında bir dönüşümün olduğunun bir göstergesidir. Literatürdeki çalışmalarla paralel olarak bu veriler göstermektedirki buhar oluşum reaksiyonuyla H_2 ve CO oluşmakta, oluşan CO ise su-gaz değişim reaksiyonunda kullanılarak CO_2 ve H_2 oluşmaktadır.

Sınağ ve arkadaşları yaptıkları çalışmada glikozun kritik üstü şartlarda hidrotermal yöntemle bozunmasına K_2CO_3 ve raney nikel katalizörlerinin etkilerini incelemişlerdir (Sınağ vd 2004). Deneylerde kütlece % 0,5 K_2CO_3 ve % 1 raney nikeli kullanılmıştır. Suyu göre kütlece % 5 glikoz kullanılarak farklı ısıtma hızlarında, 500 °C ve 1 saat bekleme süresinde yapılan deneylerde K_2CO_3 katalizörünün hidrojen miktarını 2 kat artırdığı görülmüştür. Aynı şartlarda nikel katalizörü kullanıldığında ise elde edilen hidrojen miktarı, K_2CO_3 kullanıldığında elde edilen miktardan biraz daha düşük olmuştur. Ayrıca yapılan deneylerde nikel katalizörünün metanasyon reaksiyonunu artırarak daha fazla metan oluşumuna sebep olduğu gözlenmiştir.

Yaptığımız çalışmada silika destekli nikel katalizörü kullanıldığında elde edilen sonuçlar, Sınağ ve arkadaşlarının nikel katalizörüyle elde ettiği sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Fakat kullanılan katalizör miktarını % 1'den % 10'a çıkardığımızda elde edilen hidrojen miktarı yaklaşık olarak 5 kat artmaktadır ve hidrojen oluşumunun kullanılan katalizör miktarıyla orantılı olarak arttığı görülmektedir. Benzer şekilde elde edilen metan miktarı da katalizörle orantılı olarak artmaktadır.

Kütlece % 10 silika destekli nikel katalizörü kullanılarak 350 °C ve 1 saat bekleme süresinde selülozdan elde edilen optimum sonuçlar, aynı şartlardaki glikoz sonuçlarıyla birlikte şekil 4.9'da verilmiştir. Bu sonuçlara göre selülozun hidrotermal bozunmasından glikoza göre yaklaşık 3 kat daha fazla hidrojen elde edilmiştir. Elde edilen bu farklı sonuç, selülozun tamamının çözünerek glikoza dönüşmediğini ve farklı bir yol izlediğini kanıtlamaktadır. Osada ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada selülozun hidrotermal yöntemle parçalanma mekanizmasını ortaya koymuşlardır (Osada vd. 2006). Bu çalışmaya göre selülozun dehidrasyonu ile levoglikosanlar ya da

selülozun çözünmesiyle glikoz, glikolaldehit ve eritroz molekülleri oluşmaktadır. Oluşan bu farklı moleküllerin hidrojen oluşumuna etkisi bir başka çalışmayla aydınlatılabilir.



Şekil 4. 9 Belirlenen optimum şartlarda selüloz ve glikozun hidrotermal bozunmasından elde edilen gaz verimlerinin ve bileşimlerinin karşılaştırılması

Artan hidrojen miktarıyla birlikte oluşan metan miktarının da 3 kat artması bu şartlarda metanasyon reaksiyonunun da arttığını göstermektedir. Ortamda artan hidrojen molekülleri, CO ile reaksiyona girip metan ve su oluşumunu artırmaktadır.

4.3 Pirina Sonuçları

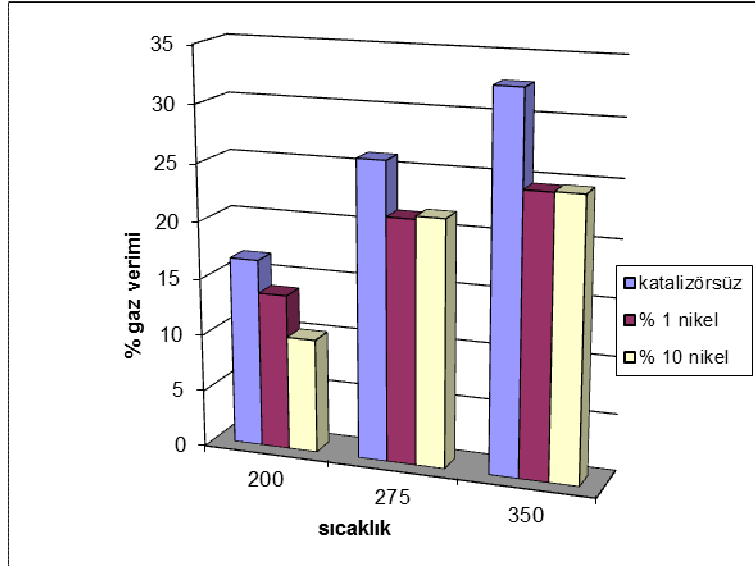
Model biyokütlenin hidrotermal yöntemle bozunmasına çeşitli katalizörlerin ve deney şartlarının etkisi incelenip optimum şartlar belirlendikten sonra bu şartlarda gerçek biyokütleyle de bir dizi deney yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda belirtilmiştir.

Çizelge 4.4’de pirinanın farklı sıcaklıklarda ve farklı oranlarda kullanılan silika destekli nikel katalizörüyle hidrotermal dönüşümünden elde edilen % gaz verimleri verilmiştir.

Çizelge 4. 4 Pirinanın hidrotermal dönüşümünden elde edilen gaz verimleri

	200 °C	275 °C	350 °C
Katalizörsüz	16,57	26,03	32,70
% 1 silika destekli nikel	13,70	21,32	24,48
% 10 silika destekli nikel	10,03	21,59	24,53

Şekil 4.10'da pirinanın farklı sıcaklıklarda ve farklı oranlarda kullanılan silika destekli nikel katalizörüyle hidrotermal dönüşümünden elde edilen % gaz verimlerinin sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir.



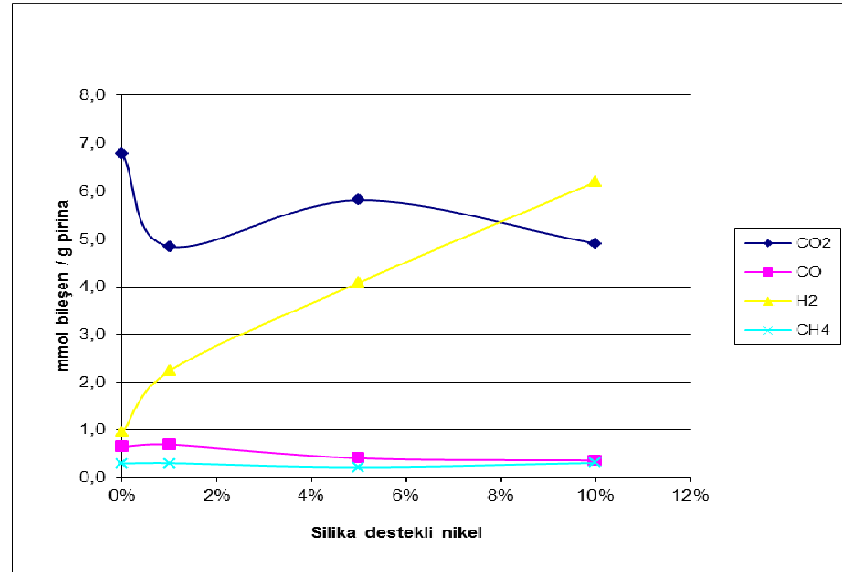
Şekil 4. 10 Pirinanın hidrotermal dönüşümünden elde edilen gaz verimlerinin sıcaklıkla değişimi

Bu grafiğe göre tüm sıcaklıklar için en yüksek verim katalizör kullanılmayan deneylerden elde edilmiştir. Silika destekli nikel katalizörü, pirinanın hidrotermal dönüşümünden elde edilen gazın verimini düşürmektedir. 200 °C'de katalizör miktarı arttıkça elde edilen gaz verimi azalmaktadır. Fakat selülozun parçalanma sıcaklığı olan 260 °C'nin üzerine çıkıldığında katalizör miktarını değiştirmenin gaz verimine bir etkisi olmamaktadır. % 1 ve % 10 silika destekli nikel katalizörüyle yapılan deneylerde yaklaşık aynı sonuçlar elde edilmektedir. Katalizör kullanılarak yapılan deneylerde en yüksek gaz verimi 350 °C'de elde edilmiştir.

Çizelge 4.5’de pirinanın 350 °C sıcaklıkta farklı oranlarda silika destekli nikel katalizörüyle hidrotermal dönüşümünden elde edilen gaz bileşenlerinin g pirina başına mmol bileşen miktarları verilmiştir. Elde edilen bu veriler şekil 4.11’deki grafikte gösterilmektedir. Bu verilere göre en yüksek hidrojen miktarı % 10 silika destekli nikel katalizörüyle elde edilmiştir. Kullanılan katalizör miktarı arttıkça elde edilen hidrojen miktarı da artmaktadır.

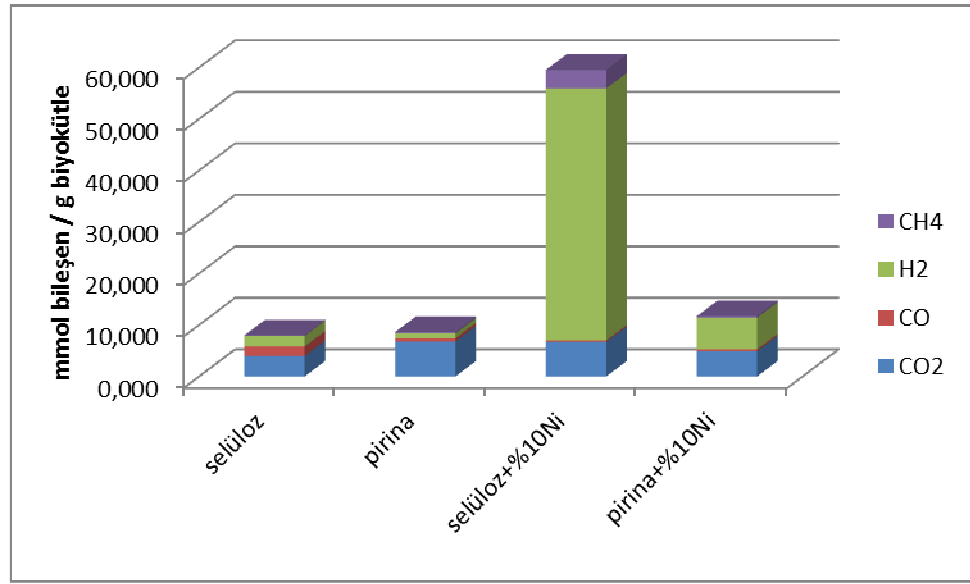
Çizelge 4. 5 Pirinanın 350 °C’de hidrotermal dönüşümünden elde edilen gaz bileşenleri (mmol)

	CO_2	CO	H_2	CH_4
Katalizörsüz	6,786	0,630	0,944	0,278
% 1 Silika destekli nikel	4,835	0,680	2,240	0,285
% 5 Silika destekli nikel	5,810	0,394	4,088	0,199
% 10 silika destekli nikel	4,899	0,346	6,196	0,289



Şekil 4. 11 Pirinanın 350 °C’de hidrotermal dönüşümünden elde edilen gaz bileşenlerinin katalizör miktarıyla değişimi

Şekil 4.12’de 350 °C’de selüloz ve pirinanın hidrotermal dönüşümünden elde edilen gazın bileşimine % 10 silika destekli nikel katalizörünün etkisi gösterilmiştir. Bu grafiğe göre, selülozdan elde edilen hidrojen miktarı katalizörsüz yapılan deneye göre yaklaşık 24 kat artmasına rağmen pirinadan elde edilen hidrojen miktarı yaklaşık 6 kat artmıştır. Elde edilen hidrojen miktarındaki bu azalma, selüloz dışında pirinanın yapısında bulunan lignin ve çeşitli minerallerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4. 12 Selüloz ve pirinanın hidrotermal dönüşümünden elde edilen gazı bileşimine % 10 silika destekli nikel katalizörünün etkisi

4.4 Sıvı ve Katı Fazların Analizi

Gaz ürünler açısından optimum sonuçların elde edildiği deneylerin sıvı fazları için TOC, katı fazları için de elementel analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, aşağıda verilmiştir.

Çizelge 4.6’da deneylerden elde edilen sıvı fazların TOC analizi sonuçları ve kullanılan analiz yöntemleri bölümünde verilen eşitliğe göre hesaplanan karbon miktarıyla karbon yüzdeleri verilmiştir.

Çizelge 4. 6 Sıvı fazların TOC sonuçları ve karbon miktarları

Biyokütle	Katalizör	TOC	TIC	TC	M_c (g)	Y_c (%)
Selüloz	-	2775	118	2893	1,16	33,34
Selüloz	% 10 Nikel	2340	248	2588	1,04	29,82
Pirina	-	2662	170	2832	1,13	28,06
Pirina	% 10 Nikel	2435	14	2449	0,98	24,27

Bu verilere göre katalizör kullanılmadan yapılan deneylerden elde edilen karbon miktarı, % 10 silika destekli nikel katalizörüyle yapılan deneylere göre daha fazladır. Bu durum, gaz analizi sonuçlarına göre literatüre dayanarak yapılan, silika destekli nikel katalizörünün suda çözünen ürünleri parçalayarak gaz oluşumunu artırmasıyla ilgili yorumu desteklemektedir.

Çizelge 4.7’de deneylerde kullanılan biyokütlelerin ve deneylerden elde edilen katı fazların elementel analizi sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4. 7 Kullanılan biyokütlelerin elementel analiz sonuçları

<i>İşlem görmemiş biyokütle</i>						
		% C	% H	% O	% N	% S
Selüloz		43,39	6,08	41,31	-	-
Glikoz		34,96	6,17	34,06	-	-
Pirina		50,46	6,44	41,31	1,65	0,14
<i>350 °C’de hidrotermal işlemden sonra</i>						
	<i>Katalizör</i>	% C	% H	% O	% N	% S
Selüloz	-	73,97	4,99	21,05	-	-
Selüloz	% 10 Nikel	14,19	1,25	84,55	-	-
Glikoz	-	71,63	4,97	23,39	-	-
Glikoz	% 10 Nikel	36,29	3,45	60,25	-	-
Pirina	-	61,95	5,79	31,00	1,26	-
Pirina	% 10 Nikel	51,00	4,94	42,86	1,21	-

Çizelge 4.7’de deneylerde kullanılan biyokütlelerin hidrotermal işleme uğramadan önceki ve 350 °C’de hidrotermal işlemden sonraki elementel analiz sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde 350°C’de katalizörsüz deneylerde % H ve % O oranı azalırken % C oranının arttığı görülmektedir. Aynı şartlarda % 10 silika destekli nikel katalizörü kullanılarak yapılan deneylerde ise % O oranındaki artış ve % C oranındaki önemli düşüş dikkat çekmektedir. Bu durum katalizörsüz yapılan deneylerdeki C-O arasındaki bağların kırıldığını, katalizörle yapılan deneylerde ise C-C arasındaki bağların kırıldığını göstermektedir ve parçalanma mekanizmasının

katalizörle değiştiğini göstermektedir. Buna bağlı olarak aynı deneylere ait TOC ve gaz analizi sonuçları incelendiğinde özellikle katalizör kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde C-C bağının kırılmasıyla sıvı faza geçen ürünlerin sıvı fazda kararlı olmadığı ve katalizör yardımıyla parçalanarak gaz fazında ürünlere dönüştüğu düşünölmektedir. Aynı durum glikoza ait deneyler incelendiğinde de ortaya çıkmaktadır. Selöloz ve glikozdaki katalizörlü deneylerde % C miktarındaki artışın çok fazla olması ve pirinadaki artış miktarının az olması ise, pirinanın karmaşık yapısı ve selöloz dışında içerdiği yapılar ve çeşitli minerallerin olası dönüşüm mekanizmalarını farklı yönde etkilediklerini göstermektedir.

5. SONUÇLAR

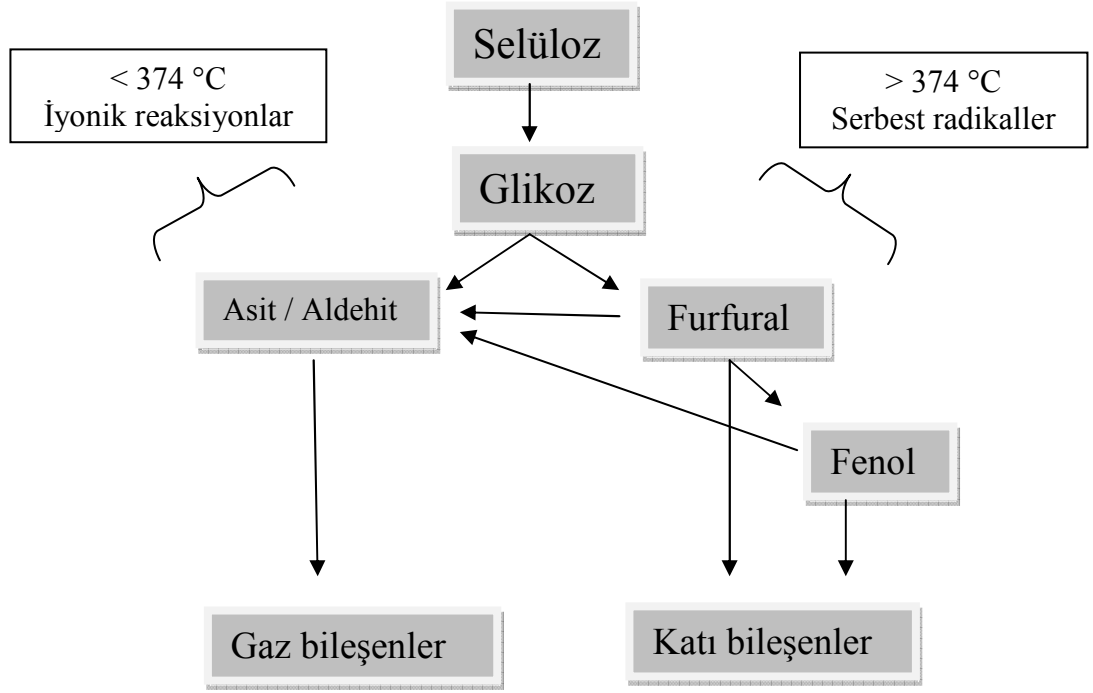
Bu çalışmayla, doğadaki birçok biyokütlenin yapısında bulunan selülozun hidrotermal yöntemle parçalanmasından elde edilen gazların verimleri ve bileşimleriyle, çeşitli katalizörlerin bu gaz ürünlere etkisi incelenmiştir. Ayrıca selülozun parçalanma yolunun gaz ürünlere dönüşüme etkisini inceleyebilmek için selülozun monomeri olan glikozun aynı deney şartlarındaki parçalanmasına da bakılmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, gerçek bir atık biyokütle olan pirinanın aynı şartlarda hidrotermal dönüşümünden elde edilen sonuçlarla da kıyaslanmıştır. Yapılan bu çalışmanın ışığında elde edilen sonuçlar aşağıda belirtilmektedir.

Kırmızı çamur ve ZSM-5 katalizörlerinin selülozun hidrotermal yöntemle bozunmasından elde edilen gazın verimine ya da bileşimine bir etkisi yoktur. Bunun sebebi olarak, molekül boyutu büyük olan selüloz moleküllerinin ZSM-5 katalizörünün gözeneklerine girerek bu gözenekleri tıkayıp ZSM-5'in katalitik etkinliğini yok etmiş olabileceği düşünülmektedir. Na_2CO_3 katalizörü gaz verimini çok az artırmıştır. Elde edilen gaz miktarını en çok artıran, silika destekli nikel katalizörüdür. Optimum şartlarda elde edilen gazın yaklaşık % 82'si hidrojendir ve silika destekli nikel katalizörü, selülozdan hidrotermal yöntemle hidrojen eldesi için iyi bir katalizördür.

Glikozun hidrotermal yöntemle bozunmasından elde edilen sonuçların, selülozdan elde edilen sonuçlardan daha düşük olmasının sebebi, selülozun iki farklı yolla parçalanması ve sadece monomeri olan glikoza dönüşmemesidir. Selülozun parçalanma sırasında dehidrasyonuyla levoglikosanların oluşması gaz verimini artırmaktadır.

Gerçek bir atık biyokütle olan ve yapısında selüloz bulunan pirinanın hidrotermal bozunmasından elde edilen gaz miktarları, aynı şartlardaki selülozun bozunmasından elde edilen gaz miktarlarından çok daha düşüktür. Bunun sebebi, pirinanın yapısında selülozdan başka hemiselüloz, lignin ve çeşitli minarellerin bulunmasıdır. Selüloz dışındaki bu yapıların hidrotermal dönüşüme etkisi, bir başka çalışmayla aydınlatılabilir.

Selülozun parçalanma ürünlerine yönelik yapılan bu çalışmanın özet şeması, gazlar dışındaki ürünler için literatürden destek alarak aşağıda belirtilmiştir.



KAYNAKLAR

- Akpınar, A., Kömürcü, M., Filiz, M. 2008. Türkiye’de Enerji Kaynakları ve Çevre, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 12-24, İstanbul.
- Anonim. 2004. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Türkiye Çevre Atlası, 457 s., Ankara.
- Anonymous. 2008. Energy Information Administration, International Energy Outlook. U.S. Department of Energy, 250 p., Washington DC.
- Ayas, C., Demirayak, F., Karaosmanoğlu, F., İş, G., Kumbaroğlu, G., Or, İ., Can, O., Yenigün, O., Arıkan, Y. 2009. İklim Çözümleri: 2050 Türkiye Vizyonu. WWF-Türkiye, X-Press Baskı, İstanbul.
- Demirbaş, A. 2009. Biohydrogen Future For Engine Fuel Demands, Green Energy and Technology, Springer, London.
- Ertürk, F. 2006. Türkiye’nin Alternatif Enerji Kaynakları İçinde Nükleer Enerjinin Yeri Ve Önemi, Enerji ve Kalkınma Sempozyumu, Bahçeşehir Üniversitesi, İstanbul.
- Fang, Z., Minowa, T., Smith, Jr. R. L., Ogi, T., Kozinski, J. A. 2004. Liquefaction and gasification of cellulose with Na_2CO_3 and Ni in subcritical water at 350 °C. Industrial & Engineering Chemistry Research, 43, 2454-2463.
- Gülbay, S. 2009. Biyokütle İçin Model Bileşik Olarak Seçilen Selülozun Kritik Altı ve Kritik Üstü Su Ekstraksiyonu. Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Ishida, Y., Kumabe, K., Hata, K., Tanifuji, K., Hasegawa, T., Kitagawa, K., Isu, N., Funahashi, Y., Asai, T. 2009. Selective hydrogen generation from real biomass through hydrothermal reaction at relatively low temperatures. Biomass and Bioenergy, 33, 8-13.
- Kaygusuz, K., Sarı, A. 2003. Renewable energy potential and utilization in Turkey. Energy Conversion and Management, 44, 459-478.
- Kruse, A. and Dinjus, E. 2007. Hot compressed water as reaction medium and reactant properties and synthesis reactions. Journal of supercritical fluids. 39; 362-380.
- Matsumura, Y., Sasaki, M., Okuda, K., Takami, S., Ohara, S., Umetsu, M., Adschiri, T. 2006. Supercritical water treatment of biomass for energy and material recovery. Combustion Science and Technology. 178; 509-536.
- Maugans, C. B. and Ellis, C. 2002. Wet Air Oxidation: A Review of Commercial Sub-critical Hydrothermal Treatment, IT3 Conference, New Orleans, Louisiana.
- Minowa, T. and Inoue, S. 1999. Hydrogen production from biomass by catalytic gasification in hot compressed water. Renewable Energy, 16, 1114-1117.
- Minowa, T. and Ogi, T. 1998. Hydrogen production from cellulose using a reduced nickel catalyst, Catalysis Today, 45, 411-416.
- Minowa, T., Zhen, F., Ogi, T. 1998. Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst. Journal of Supercritical Fluids, 13, 253-259.
- Osada, M., Sato, T., Watanabe, M., Shirai, M., Arai, K. 2006. Catalytic gasification of wood biomass in subcritical and supercritical water. Combustion Science and Technology, 178;1-3, 537-552.
- Önal, E. 2010. Türkiye’de Yenilenebilir Enerji Kaynakları Potansiyeli ve Geleceği. İstanbul ticaret üniversitesi fen bilimleri dergisi, 18; 77-96.
- Polat, C., Kılınç, N. 2007. Dünya’da ve Türkiye’de yeni bir pazarın doğuşu, gelişimi ve paylaşımı: “Hidrojen enerjisi ve hidrojen teknolojisi ürünleri” pazarı. Uluslararası İnsan Bilimleri Dergisi, 4(2); 1-29.

- Sınağ, A., Kruse, A., Schwarzkopf, V. 2003. Key compounds of the hydrolysis of glucose in supercritical water in the presence of K_2CO_3 . Industrial & Engineering Chemistry Research, 42, 3516-3521.
- Sınağ, A., Kruse, A., Rathert, J. 2004. Influence of the heating rate and the type of catalyst on the formation of key intermediates and on the generation of gases during hydrolysis of glucose in supercritical water in a batch reactor. Industrial & Engineering Chemistry Research, 43, 502-508.
- Tezkaçar, M. ve Can, O. 2010. Atıktan Enerji Eldesinde Termal Bertaraf Teknolojileri. 2. Atık Teknolojileri Sempozyumu ve Sergisi, İstanbul.
- Üçgül, İ. ve Akgül, G. 2010. Biyokütle Teknolojisi, Yekarum Dergi, 1(1); 3-11.
- Waldner, M. H. and Vogel F. 2005. Renewable production of methane from woody biomass by catalytic hydrothermal gasification. . Industrial & Engineering Chemistry Research, 44, 4543-4551.
- www.bugday.org
- www.limitsizenerji.com
- www.ruzgarenerjisi.gen.tr
- www.taek.gov.tr
- Yanik, J., Ebale, S., Kruse, A., Sağlam, M., Yüksel, M. 2008. Biomass gasification in supercritical water: II. Effect of catalyst. International Journal of Hydrogen Energy, 33, 4520-4526.
- Yoshida, T., Oshima, Y., Matsumura, Y. 2004. Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water. Biomass and Bioenergy, 26, 71-78.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mustafa KARATOK

Doğum Yeri : AYDIN

Doğum Tarihi: 26.02.1987

Medeni Hali : Bekâr

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : İzmir Atakent Anadolu Lisesi (2005)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2010)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı (Eylül 2010 - Temmuz 2012)

Yayınları (SCI ve diğer):

- Mustafa Karatok, Tuğrul Yumak, Bekir Esen, Ebru Dağdelen, Kıvanç Aydıncak, Ali Sınağ. 2011. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of tin oxide nano particles. NanoTR-VII (7th Nanoscience and Nanotechnology Conference). Abstract Book S1-C.12. Sabancı Üniversitesi, İstanbul.