

**HETEROJEN KATALİZÖR SENTEZİ VE ÇAY ATIĞINDAN
TERMOKİMYASAL SÜREÇLER İLE HİDROJENCE ZENGİN GAZ ÜRÜN
ELDESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğçe ESEN

Eskişehir, 2016

**HETEROJEN KATALİZÖR SENTEZİ VE ÇAY ATIĞINDAN
TERMOKİMYASAL SÜREÇLER İLE HİDROJENCE ZENGİN GAZ ÜRÜN
ELDESİ**

Tuğçe ESEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nezihe AYAS

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Ekim, 2016

Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1406F317 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Tuğçe ESEN'in "Heterojen Katalizör Sentezi ve Çay Atığından Termokimyasal Süreçler ile Hidrojence Zengin Gaz Ürün Eldesi" başlıklı tezi 11/10/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Unvanı-Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. Nezihe AYAS
Üye :	Prof. Dr. Süleyman KAYTAKOĞLU
Üye :	Doç. Dr. Çağlayan AÇIKGÖZ

Prof. Dr. Nedim DEĞİRMENÇİ
Enstitü Müdürü

ÖZET

HETEROJEN KATALİZÖR SENTEZİ VE ÇAY ATIĞINDAN TERMOKİMYASAL SÜREÇLER İLE HİDROJENCE ZENGİN GAZ ÜRÜN ELDESİ

Tuğçe ESEN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ekim, 2016

Danışman: Prof. Dr. Nezihe AYAS

Bu çalışmada hidrojen zengin gaz karışımı üretmek amacıyla çay atığının hava ve hava+buhar ortamında yukarı akışlı borusal reaktörde gazlaştırma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Gazlaştırmada katalizör olarak K_2CO_3 'ın yanısıra emdirme ve sol-jel yöntemleri ile sentezlenen Ni/Al_2O_3 ve $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörleri kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörler XRD, XRF, SEM, BET ve TGA teknikleri ile karakterize edilmiştir. Katalizörlerin aktiviteleri çay atığının gazlaştırılması reaksiyonlarında belirlenmiştir. Gazlaştırmaya etki eden parametrelerden sıcaklık (450, 650, 850°C), süre (10, 15, 20 dk), katalizör oranı (kütlece %0, 10, 20, 30, 40, 60), hava akış hızı (2, 3, 4 L/sa), katalizör sentez yöntemi ve CeO_2 yükleme oranı (%0-40)'nın gaz ürün verimine ve kompozisyonuna etkisi incelenmiştir. Hava ile gazlaştırma reaksiyonlarında en yüksek H_2 verimi 850°C, 15 dk, %20 katalizör oranı ve 3 L/sa hava akış hızında K_2CO_3 ile 3,54 mol H_2 /kg çay atığı olarak elde edilirken sol-jel yöntemi ile sentezlenen, %40 CeO_2 içeren $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörü ile aynı koşullarda 6,26 mol H_2 /kg çay atığı verimine ulaşılmıştır. Gazlaştırma ortamına havanın yanısıra buhar eklenmesiyle H_2 verimi K_2CO_3 varlığında 48,76 mol H_2 /kg çay atığı'na ulaşırken, $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörü ile 29,71 mol H_2 /kg çay atığı H_2 elde edilmiştir. Yukarı akışlı reaktörlerde yüksek olan tar verimi $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörü ile 850°C'de %9,14'ten %4,46'ya düşürülmüştür. Reaksiyon sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS ile bileşimleri belirlenmiş olup sıvı ürünlerin fenolik bileşikler ve kafeince zengin olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Çay atığı, Gazlaştırma, Hidrojen, $Ni-CeO_2/Al_2O_3$, Sol-jel

ABSTRACT

HETEROGENEOUS CATALYST SYNTHESIS AND OBTAINING HYDROGEN RICH GASEOUS PRODUCT FROM TEA WASTE BY THERMOCHEMICAL PROCESSES

Tuğçe ESEN

Department of Chemical Engineering
Anadolu University, Graduate School of Science, October, 2016
Supervisor: Prof. Dr. Nezihe AYAS

In this study, tea waste was gasified in an updraft gasifier in order to obtain H₂ rich gaseous product using air and air+steam as gasifying agents. K₂CO₃ was used as a catalyst. Ni/Al₂O₃, Ni-CeO₂/Al₂O₃ catalysts were synthesized by impregnation and sol-gel methods. Synthesized catalysts were characterized by XRD, XRF, SEM, BET and TGA techniques. The activity of catalysts was determined by performing gasification experiments of tea waste. Effect of parameters such as temperature (450, 650, 850°C), reaction time (10, 15, 20 min), catalyst ratio (0, 10, 20, 30, 40, 60% by weight), air flow rate (2, 3, 4 L/h), synthesis method and CeO₂ loading (0-40%) on gaseous product yield and composition was investigated. Maximum H₂ yield was achieved as 6.26 mol H₂/kg tea waste at 850°C, 15 min, 20% catalyst ratio and 3 L/h air flow rate in the presence of Ni-CeO₂/Al₂O₃ which was synthesized by sol-gel method and contained 40% CeO₂ in air gasification, while this value equals to 3.54 mol H₂/kg tea waste in the presence of K₂CO₃. When steam was added to gasifying medium, H₂ yield reached at 48.76 and 29.71 mol H₂/kg tea waste in the presence of K₂CO₃ and Ni-CeO₂/Al₂O₃ catalysts, respectively. Tar yield was decreased by using Ni-CeO₂/Al₂O₃ at 850°C from 9.14% to 4.46%. The liquid products obtained from the air gasification reactions were characterized by GC-MS. The liquid product was composed of mostly phenolic compounds and caffeine.

Keywords: Tea waste, Gasification, Hydrogen, Ni-CeO₂/Al₂O₃, Sol-gel.

TEŞEKKÜR

Tez konumda çalışma olanağı sağlayan, çalışmalarım boyunca ilgi, sabır ve anlayışını esirgmeden bana yol gösteren, karşılaştığım zorluklarda her zaman yanımda olan değerli bilgi ve tecrübeleriyle yolumu aydınlatan sevgili hocam Prof. Dr. Nezihe AYAS'a,

Laboratuvar çalışmalarımdayanımda olan Yrd. Doç. Dr. Elif DEMİREL'e, her türlü sorumu sabır ve ilgiyle cevaplayan ve her açıdan destek olan Dr. Özlem YILMAZ'a, bilgi, tecrübe ve arkadaşlıklarını benimle paylaşan Araş. Gör. Semih YURTDAS ve Araş. Gör. Merve YURDAKUL'a, reaktör tasarımı sırasında fikirlerini paylaşan Kimya Mühendisi Serkan KARADENİZ'e, güzel arkadaşlığı ve çalışmalarımın son aşamasında değerli desteğinden dolayı Kimya Mühendisi Vildan AKER'e,

Katalizörlerin XRF, TGA ve SEM ile karakterize edilmesinde bana yardımcı olan Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Erhan AYAS'a ve Seramik Araştırma Merkezi (SAM) çalışanlarından Orhan ÇETİN'e ve Mustafa ÇOBANCI'ya,

Beni yetiştiren ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tuğçe ESEN

Ekim, 2016

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

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

Tuğçe ESEN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	ii
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR TARAMASI	3
2.1. Katalizör	3
2.1.1. Katalizörlerin özellikleri	3
2.1.1.1. Aktivite	3
2.1.1.2. Seçicilik	3
2.1.1.3. Kararlılık	4
2.1.2. Katalizör sentez basamakları	4
2.1.2.1. Metal tuzu çözeltisinin hazırlanması	6
2.1.2.2. Kontrollü çöktürme	6
2.1.2.3. Yığılma ve jelleşme	8
2.1.2.4. Yıkama ve filtrasyon	8
2.1.2.5. Kurutma	9
2.1.2.6. Kalsinasyon	9
2.1.3. Katalizör sentez yöntemleri	10

2.1.3.1. Emdirme	10
2.1.3.1.1. Birlikte emdirme	11
2.1.3.1.2. Ardışık emdirme	11
2.1.3.2. Sol-Jel	11
2.1.3.3. Çöktürme	13
2.1.3.4. İyon değiştirme	13
2.1.3.5. Adsorpsiyon	14
2.1.4. Katalizör karakterizasyon teknikleri.....	14
2.1.4.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	14
2.1.4.2. X-ışınları diffraktometresi (XRD)	15
2.1.4.3. X-ışınları floresans spektroskopisi (XRF)	16
2.1.4.4. Brunauer, Emmett ve Teller yüzey alanı ölçümü (BET)	16
2.1.4.5. Termogravimetrik analiz (TGA)	17
2.1.5. Katalizör ile ilgili daha önce yapılmış çalışmalar.....	18
2.2. Hidrojen	19
2.2.1. Hidrojen üretim yöntemleri.....	20
2.3. Biyokütleinin Gazlaştırılması	21
2.3.1. Gazlaştırma prosesi	21
2.3.2. Gazlaştırma reaksiyonları	23
2.3.3. Gazlaştırıcı tipleri	24
2.3.3.1. Sabit yataklı gazlaştırıcılar.....	24
2.3.3.1.1. Yukarı akışlı gazlaştırıcılar	24
2.3.3.1.2. Aşağı akışlı gazlaştırıcılar	25
2.3.3.1.3. Çapraz akışlı gazlaştırıcılar	26
2.3.3.2. Akışkan yataklı gazlaştırıcılar	27
2.3.3.3. Sürüklemeli yataklı gazlaştırıcılar	28
2.3.4. Gazlaştırma ile ilgili daha önce yapılmış çalışmalar	28
2.4. Çay Atığı	29
2.4.1. Çay atığı ile ilgili daha önce yapılmış çalışmalar	32
3. DENEYSEL ÇALIşMALAR.....	35

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler, Materyal ve Cihazlar	35
3.2. Yöntem	36
3.2.1. Çay atığının karakterizasyonu	36
3.2.1.1. Elementel analiz	37
3.2.1.2. Nem tayini	37
3.2.1.3. Kül tayini	37
3.2.1.4. Özütlenebilir maddelerin analizi	38
3.2.1.5. Hemiselüloz miktarının belirlenmesi	38
3.2.1.6. Lignin miktarının belirlenmesi	38
3.2.1.7. Selüloz miktarının belirlenmesi	39
3.2.2. Çay atığının TGA analizi	39
3.2.3. Katalizör sentezi	39
3.2.3.1. Ni/Al₂O₃ katalizörünün sentezi	39
3.2.3.1.1. Emdirme yöntemi	39
3.2.3.2. Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün sentezi	39
3.2.3.2.1. Birlikte emdirme yöntemi	40
3.2.3.2.2. Sol-jel yöntemi	40
3.2.4. Katalizörlerin karakterizasyonu	42
3.2.4.1. Termogravimetrik analiz (TGA)	42
3.2.4.2. X-ışınları difraktometresi (XRD)	42
3.2.4.3. X-ışınları floresans spektroskopisi (XRF)	42
3.2.4.4. Brunauer, Emmett ve Teller yüzey alanı ölçümü (BET)	42
3.2.4.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	43
3.3. Katalizörlerin Aktivitelerinin Belirlenmesi	43
3.3.1. Eşdeğer oran (hava-yakıt oranı) hesabı	43
3.3.2. Çay atığının K₂CO₃ katalizörü varlığında hava ortamında gazlaştırılması	44
3.3.3. Çay atığının Ni/Al₂O₃ ve Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörleri varlığında hava ve hava+buhar ortamında gazlaştırılması	46
3.3.3.1. Hava ortamında gazlaştırma	46

3.3.3.2. Azot+buhar ortamında gazlaştırma	46
3.3.3.3. Hava+buhar ortamında gazlaştırma	46
3.3.4. Ürünlerin analizi	47
3.3.4.1. Gaz ürün analizi	47
3.3.4.2. Katı ürün analizi.....	48
3.3.4.3. Sıvı ürün analizi.....	48
4. SONUÇLAR	50
4.1. Çay Atığının Kompozisyonunun Belirlenmesi	50
4.2. Çay Atığının TGA Analizi Sonucu	52
4.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	52
4.3.1. TGA sonuçları	52
4.3.2. XRD sonuçları	54
4.3.3. XRF sonuçları.....	57
4.3.4. SEM görüntüleri.....	60
4.4. Aktivite Testi Sonuçları.....	61
4.4.1. Eşdeğer oran (hava/yakıt oranı) sonuçları	61
4.4.2. Çay atığının K ₂ CO ₃ varlığında gazlaştırma sonuçları.....	61
4.4.2.1. Reaksiyon süresinin etkisi	62
4.4.2.2. Katalizör oranının etkisi.....	62
4.4.2.3. Sıcaklığın etkisi.....	64
4.4.3. Sentezlenen katalizörlerin aktivite testi sonuçları	66
4.4.3.1. Hava ortamında gerçekleştirilen gazlaştırma sonuçları.....	66
4.4.3.2. Azot+buhar ve hava+buhar ortamında gerçekleştirilen gazlaştırma sonuçları.....	80
4.5. Katı ve Sıvı Ürün Analizi Sonuçları	83
4.5.1. Katı ürün analizi sonuçları.....	86
4.5.2. Sıvı ürün analizi sonuçları.....	88
5. SONUÇ ve TARTIŞMA	95
KAYNAKÇA	102

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Katalizör sentez basamakları	5
Şekil 2.2. Yarı-kararlı, aşırı doymuş hal diyagramı.....	7
Şekil 2.3. Bragg Yasası.....	15
Şekil 2.4. Hidrojenin kullanım alanları.....	20
Şekil 2.5. Gazlaştırma prosesinin izyolu	22
Şekil 2.6. Yukarı akışlı gazlaştırıcının şematik gösterimi	25
Şekil 2.7. Aşağı akışlı gazlaştırıcının şematik gösterimi	26
Şekil 2.8. Çapraz akışlı gazlaştırıcının şematik gösterimi	27
Şekil 2.9. 2010 yılında dünyadaki çay üretimi	30
Şekil 2.10. Çay ekim alanlarının bölge illerine göre dağılımı	30
Şekil 2.11. Üretici sayısının bölge illerine göre dağılımı	31
Şekil 3.1. Çay atığının karakterizasyonu	37
Şekil 3.2. Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörünün birlikte emdirme yöntemi ile sentez basamakları	40
Şekil 3.3. Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörünün sol-jel yöntemi ile sentez basamakları	41
Şekil 3.4. Borusal reaktör ünitesinin şematik gösterimi	45
Şekil 3.5. Mikro Gaz Kromatografisi	47
Şekil 4.1. Çay atığının TGA grafiği.....	52

Şekil 4.2. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/Al ₂ O ₃ katalizörünün TGA grafiği	53
Şekil 4.3. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörünün TGA grafiği	53
Şekil 4.4. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörünün TGA grafiği...	54
Şekil 4.5. γ -Al ₂ O ₃ 'e ait XRD kırınım deseni	54
Şekil 4.6. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/Al ₂ O ₃ katalizörünün XRD kırınım deseni	55
Şekil 4.7. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörünün XRD kırınım deseni	56
Şekil 4.8. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörünün XRD kırınım deseni	56
Şekil 4.9. Farklı yöntemlerle sentezlenen Ni/Al ₂ O ₃ ve Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörlerine ait SEM görüntüleri.....	60
Şekil 4.10. Reaksiyon süresinin gaz ürün dağılımına etkisi (Sıcaklık: 850°C, katalizör: %20 K ₂ CO ₃ , hava akış hızı: 3 L/sa)	62
Şekil 4.11. K ₂ CO ₃ oranının gaz ürün dağılımına etkisi (Sıcaklık: 850°C, süre: 15 dk, hava akış hızı: 3 L/sa)	63
Şekil 4.12. Düşük sıcaklıkta K ₂ CO ₃ oranının gaz ürün dağılımına etkisi (Sıcaklık: 650°C, süre: 15 dk, hava akış hızı: 3 L/sa)	64
Şekil 4.13. Katalizörsüz ortamda sıcaklığın gaz ürün dağılımına etkisi (Süre: 15 dk, hava akış hızı: 3 L/sa)	65
Şekil 4.14. %20 K ₂ CO ₃ varlığında sıcaklığın gaz ürün dağılımına etkisi (Süre: 15 dk, hava akış hızı: 3 L/sa)	65
Şekil 4.15. Hava akış hızının gaz ürün dağılımına etkisi (Sıcaklık: 650°C, süre: 15 dk, katalizör oranı: %20)	69
Şekil 4.16. İndirgemenin Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörünün aktivitesine etkisi (Sıcaklık: 650°C, süre:15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa) ..	70
Şekil 4.17. Farklı oranlarda Ni içeren Ni/Al ₂ O ₃ katalizörü kullanılarak elde edilen H ₂ verimleri (Sıcaklık: 650 ve 850°C, süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)	70

Şekil 4.18. Farklı oranlarda Ni içeren Ni/Al ₂ O ₃ katalizörü kullanılarak elde edilen CH ₄ verimleri (Sıcaklık: 650 ve 850°C, süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)	71
Şekil 4.19. Farklı oranlarda Ni içeren Ni/Al ₂ O ₃ katalizörü kullanılarak elde edilen CO verimleri (Sıcaklık: 650 ve 850°C, süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)	72
Şekil 4.20. Farklı oranlarda Ni içeren Ni/Al ₂ O ₃ katalizörü kullanılarak elde edilen CO ₂ verimleri (Sıcaklık: 650 ve 850°C, süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)	72
Şekil 4.21. 650°C’de %30 Ni ve %10 CeO ₂ içeren Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörü kullanılarak elde edilen gaz ürünün bileşimi (Süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)	73
Şekil 4.22. 850°C’de %30 Ni ve %10 CeO ₂ içeren Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörü kullanılarak elde edilen gaz ürünün bileşimi (Süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)	74
Şekil 4.23. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen farklı oranlarda CeO ₂ içeren Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörünün 650 ve 850°C’deki H ₂ verimleri (Süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)	75
Şekil 4.24. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen farklı oranlarda CeO ₂ içeren Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörünün 650 ve 850°C’deki H ₂ verimleri (Süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)	76
Şekil 4.25. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen farklı oranlarda CeO ₂ içeren Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörünün 650 ve 850°C’deki CH ₄ verimleri (Süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)	77
Şekil 4.26. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen farklı oranlarda CeO ₂ içeren Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörünün 650 ve 850°C’deki CH ₄ verimleri (Süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)	77
Şekil 4.27. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen farklı oranlarda CeO ₂ içeren Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörünün 650 ve 850°C’deki CO verimleri (Süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)	78
Şekil 4.28. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen farklı oranlarda CeO ₂ içeren Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörünün 650 ve 850°C’deki CO verimleri (Süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)	79
Şekil 4.29. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen farklı oranlarda CeO ₂ içeren Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörünün 650 ve 850°C’deki CO ₂ verimleri (Süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)	79

Şekil 4.30. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen farklı oranlarda CeO ₂ içeren Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörünün 650 ve 850°C'deki CO ₂ verimleri (Süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)	80
Şekil 4.31. Çay atığının buhar ortamında gazlaştırılması ile elde edilen gaz ürünün bileşimi (Sıcaklık: 850°C, süre: 15 dk, katalizör: %20 K ₂ CO ₃ , buhar akış hızı: 1,2 L/sa, hava akış hızı: 3 L/sa, azot akış hızı: 3 L/sa)	81
Şekil 4.32. Kalsine ve indirgenmiş Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörünün hava+buhar gazlaştırma reaksiyonundaki aktivitesi (Sıcaklık: 850°C, süre: 15 dk, buhar akış hızı: 1,2 L/sa, hava akış hızı: 3 L/sa)	82
Şekil 4.33. Ni/Al ₂ O ₃ katalizörü ile 15 dk reaksiyon süresi ve 3 L/sa hava akışı altında gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonu sonucunda elde edilen katı ürünün XRD kırınım deseni (a) 650°C (b) 850°C	86
Şekil 4.34. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörü ile 15 dk reaksiyon süresi ve 3 L/sa hava akışı altında gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonu sonucunda elde edilen katı ürünün XRD kırınım deseni (a) 650°C (b) 850°C	87
Şekil 4.35. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörü ile 15 dk reaksiyon süresi ve 3 L/sa hava akışı altında gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonu sonucunda elde edilen katı ürünün XRD kırınım deseni (a) 650°C (b) 850°C	88
Şekil 5.1. K ₂ CO ₃ ve farklı yöntemlerle sentezlenen Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörlerinin H ₂ verimleri (a) 650°C (b) 850°C	96
Şekil 5.2. Gazlaştırma ortamı olarak kullanılan havaya buhar eklenmesinin H ₂ verimine etkisi (Sıcaklık: 850°C, süre: 15 dk, hava akış hızı: 3 L/sa, buhar akış hızı: 1,2 L/sa)	97

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. 2007-2011 yılları arasında kuru ve yaş çay üretim miktarları	31
Çizelge 3.1. K ₂ CO ₃ katalizörü ile yapılan parametrik çalışma koşulları	44
Çizelge 3.2. µGC analiz koşulları	48
Çizelge 3.3. GC-MS analiz koşulları	49
Çizelge 4.1. Çay atığının kısa analiz sonuçları (% a/a)	50
Çizelge 4.2. Çay atığının elementel analiz sonuçları	51
Çizelge 4.3. Farklı yöntem ve CeO ₂ yükleme oranları ile sentezlenen katalizörlerin ortalama partikül boyutları.....	57
Çizelge 4.4. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/Al ₂ O ₃ ve birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörlerine ait XRF sonuçları	58
Çizelge 4.5. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörlerine ait XRF sonuçları	58
Çizelge 4.6. Katalizörlerin yüzey özellikleri	59
Çizelge 4.7. Eşdeğer oran hesaplama sonuçları.....	61
Çizelge 4.8. Ni/Al ₂ O ₃ ve Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörleri kullanılarak 650°C’de, 3 L/sa hava akış hızı ile 15 dk gerçekleştirilen hava ile gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen gaz ürün hacmi ve µGC analiz sonuçları	67
Çizelge 4.9. Ni/Al ₂ O ₃ ve Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörleri kullanılarak 850°C’de, 3 L/sa hava akış hızı ile 15 dk gerçekleştirilen hava ile gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen gaz ürün hacmi ve µGC analiz sonuçları	68
Çizelge 4.10. Farklı gazlaştırma ortamları kullanılarak 850°C’de gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen gaz ürünlerin ısıl değerleri .	82
Çizelge 4.11. Sentezlenen katalizörlerin katı ve sıvı ürün verimine etkisi (Sıcaklık: 650 ve 850°C, süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa) .	84

Çizelge 4.12. Ortama buhar eklenmesinin katı ve sıvı ürün verimine etkisi (Sıcaklık: 850°C, süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa, azot akış hızı: 3 L/sa, buhar akış hızı: 1,2 L/sa)	85
Çizelge 4.13. Sıvı ürün kompozisyonuna sıcaklığın etkisi (süre: 15 dk, katalizör oranı: %0, hava akış hızı: 3 L/sa)	89
Çizelge 4.14. Düşük sıcaklıkta elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi ile tanımlanan bileşikler (Sıcaklık: 450°C, süre: 15 dk, katalizör: %20 K ₂ CO ₃ , hava akış hızı: 3 L/sa)	90
Çizelge 4.15. Ni/Al ₂ O ₃ katalizörü varlığında elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi ile tanımlanan bileşikler (Sıcaklık: 650°C, süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)	91
Çizelge 4.16. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörü varlığında elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi ile tanımlanan bileşikler (Sıcaklık: 650 ve 850°C, süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)	92
Çizelge 4.17. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ katalizörü varlığında elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi ile tanımlanan bileşikler (Sıcaklık: 650 ve 850°C, süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)	93
Çizelge 5.1. Literatürde farklı biyokütlelerin gazlaştırılması ile elde edilen H ₂ verimleri	98

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a/a	: Küttelece
λ	: X-ışınının dalga boyu
θ	: Yansıma açısı
μGC	: Mikro gaz kromatografisi
AIP	: Alüminyum izopropoksit
B	: Pikin genişliği
BET	: Brunauer, Emmett ve Teller
C	: Boyutsuz katsayı
D	: Partikül boyutu
d	: Kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafe
DCM	: Diklorometan
ER(\emptyset)	: Eşdeğer oran
FWHM	: Full width at half maximum (Pik genişliği, rad)
GC-MS	: Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)
kJ	: Kilojoule
L	: Litre
m³	: Metreküp
ms	: Mili saniye
N_a	: Avogadro sayısı
P	: Gazın -196°C'deki denge buhar basıncı (Pa)
P₀	: Gazın doyma basıncı (Pa)
R	: Gözenek çapı
S	: Yüzey alanı
s	: Saniye
sa	: Saat

SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SKSG	: Süperkritik su ortamında gazlaştırma
TGA	: Termogravimetrik analiz
V	: Adsorplanmış gaz hacmi
V_m	: 1 g adsorbanın yüzeyini tek tabaka halinde örtmeye yetecek gaz hacmi
W₁	: Özütlenbilir madde yüzdesi (kütlece)
W₂	: Hemiselüloz yüzdesi (kütlece)
W₃	: Lignin yüzdesi (kütlece)
W₄	: Selüloz yüzdesi (kütlece)
XRD	: X-Işınları Diffraktometresi
XRF	: X-ışınları floresans spektrometresi

1. GİRİŞ

Enerji dünyanın en temel gereksinimidir. 19. yy'da fosil yakıtların keşfedilmesi ile birlikte dünyada sanayileşme başlayarak yaşam standartları yükselmiştir. Nüfus artışı, teknolojik gelişmeler ve değişen yaşam tarzı gibi nedenler enerji ihtiyacını giderek artırmaktadır. Bu enerjinin büyük bir çoğunluğu fosil kaynaklı yakıtlardan elde edilmektedir. 2010-2040 yılları arasında dünya enerji ihtiyacının %56 oranında artması öngörülmektedir. Bunun sonucu olarak fosil kaynaklı yakıtlara alternatif olacak temiz, sürdürülebilir ve yenilenebilir kaynak arayışına girilmiştir (Suleman vd., 2016).

Fosil kaynakların tükenmekte olması ve CO, CO₂, SO_x, NO_x gibi sera gazı emisyonlarına neden olması, yandığında tek ürünü su buharı olan H₂'i geleceğin temiz enerji taşıyıcısı olarak karşımıza çıkarmaktadır. Hidrojen günümüzde çoğunlukla doğal gaz ve petrolden elde ediliyor olsa da yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütleden de ekonomik olarak üretimi mümkündür (Cortright vd., 2002).

Türkiye ekonomisi büyük ölçüde tarıma dayanan bir ülkedir. Çay bitkisinin üretimi bu ekonominin önemli bir kısmını kapsamaktadır. Ülkemiz dünyada çay üretimi yapan ülkeler sıralamasında üst sıralarda bulunmaktadır. 2013 yılında Türkiye'deki çay üretimi 1.150.000 tondur (Türkiye İstatistik Kurumu, 2013). Buna bağlı olarak söz konusu ürünü işleyen fabrikalarda küçümsenemeyecek oranlarda, değerlendirilmeyi bekleyen atıklar ortaya çıkmaktadır.

Biyokütlenin gazlaştırılması ile hidrojen üretimi son zamanlarda giderek önem kazanmaktadır. Gazlaştırma prosesinin gerçekleştirilmesi için hava, buhar, oksijen ya da bunların karışımından oluşan bir gazlaştırma ortamı gerekir. Sonuç olarak elde edilen gaz ürünün enerji içeriği ve bileşimi gazlaştırma ortamının türünden ve miktarından önemli ölçüde etkilenir (Basu, 2010).

Gazlaştırma ile üretilen gazın enerji içeriği kullanılan reaktörün tipine de bağlıdır. Biyokütlenin gazlaştırılma prosesinde kullanılan çok çeşitli reaktör tipleri bulunmakla birlikte yukarı akışlı sabit yataklı reaktörler tasarım ve kullanım kolaylığı ve yüksek karbon dönüşümleri göz önüne alındığında genellikle tercih edilmektedirler. Yukarı akışlı reaktörlerin ısıl etkinliği yüksek olmasına rağmen tar (Molekül ağırlığı benzenden yüksek olan kompleks aromatik bileşikler ve PAH gibi yoğunlaşabilir hidrokarbonların karışımı) oluşumu gazlaştırma prosesinde sorun oluşturmaktadır (Lucas vd., 2004).

Homojen katalizörler reaksiyondan sonra üründen ayrılamaması ve rejenere edilememesi sebebiyle gazlaştırma prosesinde ekonomik olarak etkin değildir (Sutton vd., 2001). Ni-CeO₂/Al₂O₃ heterojen katalizörü yukarı akışlı boru tipi gazlaştırıcılarda en büyük problem olan tar ve kok oluşumunu azaltıcı yönde etki yapması ve hidrojenin yanında metan oluşumunu da desteklemesi sebebiyle avantajlıdır. Biyokütlenin hava ve buhar ile gazlaştırılması reaksiyonlarında katalizörün kok oluşumu nedeniyle deaktive olması en büyük sorunlardan biridir. Bu sorunun giderilmesi için Rh-CeO₂/SiO₂ katalizörü geliştirilmiştir. Fakat Rh elementinin az bulunan pahalı bir element olması katalizörün maliyetini yükseltmektedir. Yapılan çalışmalar Ni elementinin maliyet açısından Rh elementine alternatif olabileceğini göstermiştir. Ni ile CeO₂ destek materyali arasındaki çekim kuvvetinin Ni'in kok oluşumu ile deaktive olmasını engellediği gözlemlenmiştir (Kimura vd., 2006).

Bu çalışmada Ni/Al₂O₃ ve Ni-CeO₂/Al₂O₃ heterojen katalizörleri emdirme ve sol-jel yöntemleri ile sentezlenmiş olup XRD, XRF, SEM, BET ve TGA teknikleri ile karakterize edilmiştir. K₂CO₃ kullanılarak çay atığının hava ile gazlaştırma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri çay atığının hava ve hava+buhar ortamında yukarı akışlı borusal reaktörde gazlaştırılması ile hidrojen zengin gaz ürün elde edilmesinde belirlenmiştir. Sıcaklık (450, 650, 850°C), reaksiyon süresi (10, 15, 20 dk), katalizör oranı (%0-60), hava akış hızı (2, 3, 4 L/sa), katalizör sentez yöntemi, CeO₂ yükleme miktarı (%0-40) gibi parametrelerin gaz ürün verimi ve kompozisyonu üzerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar K₂CO₃ varlığında elde edilen sonuçlarla kıyaslanmıştır. Ayrıca Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü ile sıvı ürün (tar) verimi azaltılmaya çalışılmıştır. Gazlaştırma reaksiyonlarında elde edilen sıvı ürünün kompozisyonu GC-MS ile belirlenmiştir.

2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1. Katalizör

Katalizör, bir kimyasal tepkimenin hızlandırılmasında kullanılan ve reaksiyon sırasında harcanmadan çıkan malzemedir. Uygun bir katalizör reaksiyonun hızını artırır fakat termodinamik dengeyi değiştirmez. Çoğunlukla sıvı ve katı formda bulunmakla birlikte gaz fazında bulunan katalizörler de mevcuttur. Katalizör reaksiyon ortamı ile aynı fazda bulunuyorsa homojen, farklı fazda bulunuyorsa heterojen katalizör olarak adlandırılır (Hagen, 2006; Deutschmann vd., 2009).

2.1.1. Katalizörlerin özellikleri

Katalizör rejenere edilebilir, kolay ulaşılabilir, mekanik ve termal olarak kararlı ve dayanıklı, ekonomik ve kullanılacağı tepkime için uygun olmalıdır. Bunların yanında katalizörler yüksek aktivite, seçicilik ve kararlılık gibi özelliklere sahip olmalıdır. Bu özellikler aşağıda belirtilmektedir (Hagen, 2006; Deutschmann vd., 2009).

2.1.1.1. Aktivite

Tepkimeyi hızlandırma ölçüsü katalizörün aktivitesi olarak tanımlanır. Uygun termodinamik koşullar altında az miktarda katalizör ve düşük sıcaklıklarda bile katalizörlerin etkinliğinin yüksek olması gerekir. Katalizör aktivitesi reaksiyon kinetiğine bağlı olarak ifade edilebilir. Aktivitenin belirlenmesinde reaksiyon hızı, hız sabiti (k) ve aktivasyon enerjisi (E_a)'ne başvurulur. Heterojen katalizörlerin aktivitelerine yüzey alanı, katalizörün kütle ya da hacmi başına düşen aktif merkez sayısı ve metal atomlarının destek materyali yüzeyindeki dağılımı gibi parametreler etki eder (Hagen, 2006; Deutschmann vd., 2009).

2.1.1.2. Seçicilik

Seçicilik, katalizörün bir tepkime esnasında istenmeyen yan reaksiyonların oluşmasını engellerken ürün miktarını maksimize etmesidir. Başlangıç malzemesinin istenen ürüne dönüşüm oranı olarak da ifade edilebilir. Katalizörlerin gözenek hacmi ve dağılımı seçiciliğini etkileyen önemli parametrelerdir (Hagen, 2006; Deutschmann vd., 2009).

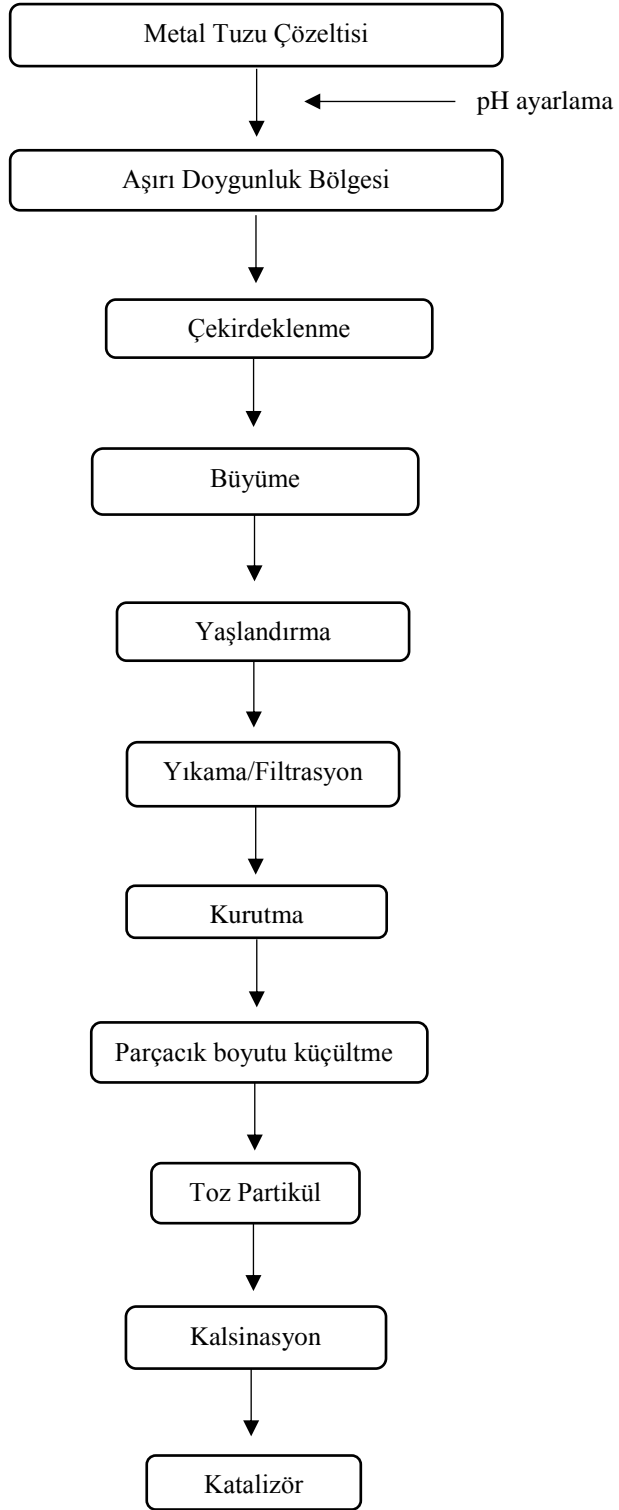
2.1.1.3. Kararlılık

Kimyasal, ısıl ve mekanik kararlılığı katalizörün kullanım ömrünü belirler. Katalizörün kararlılığı bozunma, koklaşma ve zehirlenme gibi faktörlerden etkilenir. Yüksek kararlılığa sahip bir katalizörün kullanıldıkça ve rejenere edildikçe ömrü yavaş bir şekilde azalır. Katalizörün kullanım ömrünün uzun olması yüksek kararlılığa sahip olmasını gerektirir. Aktivite, seçicilik ve mekanik dayanım gibi özelliklerini azaltarak katalizörün kullanım ömrünü azaltan etkenler aşağıda sıralanmaktadır.

- Hidrojenasyon, polimerizasyon ve hidrojen transferi gibi reaksiyonlar sırasında koklaşmadan dolayı katalizörlerin aktif merkezlerinin tıkanması
- Reaksiyon ortamında bulunan reaktantlar ve ürünlerin katalizörün aktif maddelerini ya da destek materyallerini zehirlenmesi
- Klor gibi uçucu bileşenlerin reforming reaksiyonları sırasında uzaklaşması
- Katalizörün destek materyalinin kristal yapısının değişmesi ve bu değişimin katalizörün mekanik dayanımını azaltması (Hagen, 2006; Deutschmann vd., 2009).

2.1.2. Katalizör sentez basamakları

Katalizör sentezinde genel olarak izlenen basamaklar Şekil 2.1’de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Katalizör sentez basamakları
Kaynak: Regalbuto, 2006

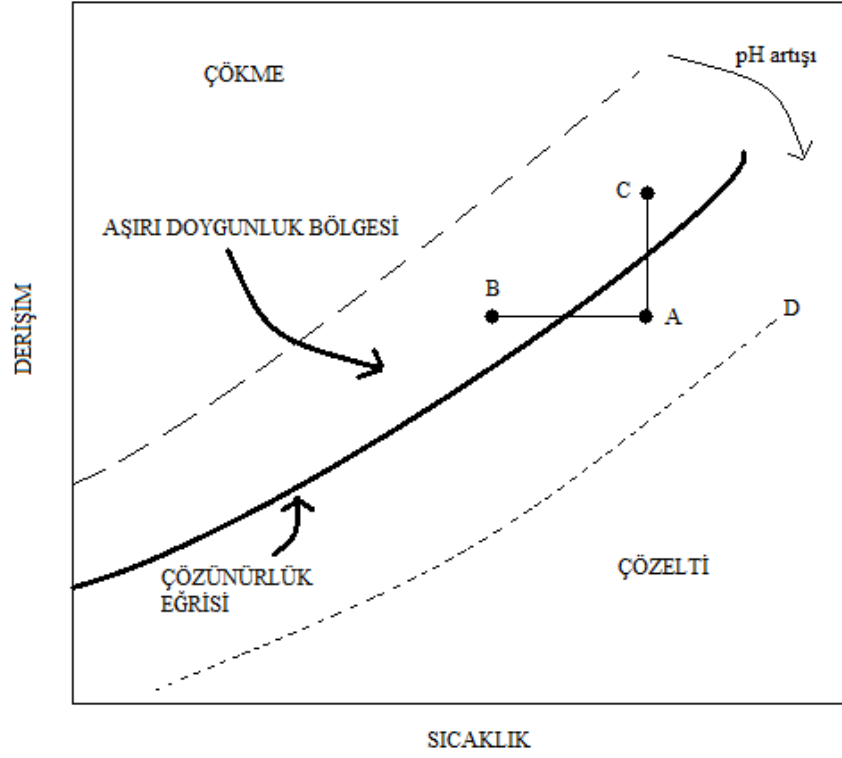
2.1.2.1. Metal tuzu çözeltisinin hazırlanması

Katalizör sentezinde ilk adım metal tuzundan (M_nX_m) oksit formu (M_xO_y) elde edebilmek için çözelti hazırlanmasıdır. Bu işlemde çözücü olarak genellikle su tercih edilir. Belirli sıcaklıklarda çözeltiyi elde edebilmek için tuzun çözünürlüğünün yüksek olması önemlidir. Çözücü miktarı istenen oksitin özelliklerine, laboratuvar ekipmanlarının boyutlarına ve diğer sentez parametrelerine göre belirlenir. Anyon seçimi (Cl^- , NO_3^- ya da SO_4^{2-}) çözünürlük, safsızlık, ulaşılabilirlik ve maliyet gibi birçok etken göz önünde bulundurularak yapılır. Metal tuzlarının içerisindeki anyonlar çöken oksit formun üzerine adsorplanır. Adsorplanan bu anyonlar çökeltinin kararlılığını olumsuz etkiler. Katalizör yüzeyinde kalan Cl^- iyonları asitliği artırarak, sülfatlar SO_2 ya da H_2S oluşturarak, nitratlar ise kalsinasyon sırasında istenmeyen gazlar oluşturarak diğer bileşenlerin deaktive olmasına neden olur. Bu nedenle bu anyonların kurutma ve kalsinasyon sırasında yıkama ya da buharlaştırma yöntemi ile giderilmesi gerekir (Regalbuto, 2006).

2.1.2.2. Kontrollü çöktürme

Bu aşamanın amacı çapı $10-10^3$ nm arasında değişen kolloidal partiküllerden oluşan çözeltiyi çöktürmektir. Partiküller kararsız yapıda olup filtre edilmeleri güçtür ve ultra mikroskop kullanılmadan görülmezler. Bununla birlikte, katalizörün gözenekli yapısının oluşum sürecinin başlangıcını oluştururlar. Çökme çok güçlü ve ani olursa çok büyük tanecikler oluşacağından yüzey alanı yüksek katalizör elde edilemez.

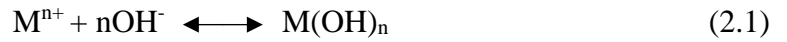
Çökme işlemi aşırı doyma, çekirdeklenme ve büyüme olmak üzere üç aşamada gerçekleşir. Aşırı doyma hal diyagramı Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Yarı-kararlı, aşırı doymuş hal diyagramı

Kaynak: Regalbuto, 2006

Çözünürlük eğrisi sıcaklık ve pH'ın fonksiyonudur. Aşırı doyma bölgesinde sistem kararsızdır ve en küçük bir etkiye çökme gerçekleşir. Ani çökme ve şiddetli yığılma görülebilir. Yarı-kararlı çözeltilerde koşullar iyi ayarlanırsa yavaş büyüme mümkündür. Yarı-kararlı aşırı doyma bölgesine buharlaşma ile konsantrasyon artırılarak (A'dan C'ye), sıcaklık düşürülerek (A'dan B'ye) ya da pH artırılarak (çözünürlük eğrisini D'ye ve A'yı aşırı doyma bölgesine kaydırır) yaklaşılabilir. pH'ın artırılması en elverişli yöntemdir. Reaksiyon,



bazik çözeltinin eklenmesi ile pH artırılarak kontrol edilir. En yaygın olarak kullanılan reaktifler sodyum, potasyum ve amonyum hidroksitleri, karbonatlar ve bikarbonatlardır.

Aşırı doyma bölgesinde partiküller çekirdeklenme ve büyüme olmak üzere iki aşama geçirirler. $M(OH)_n$ moleküllerinin oluşumundan dolayı çekirdeklenme ani gerçekleşebilir. Daha sonra iyonların çekirdeklenen partiküllerin üzerine adsorplanması ile büyüme gerçekleşir. Büyüme prosesi konsantrasyon, sıcaklık ve pH'ın fonksiyonudur.

Çekirdeklenme büyümeden daha hızlı olursa küçük partiküller iyi dağılmaz. Büyümenin hızlı gerçekleşmesi ise daha büyük partiküllerin iyi dağılmamasına neden olur. Partiküllerin dağılımının iyi olması için çekirdeklenme ve büyüme hızlarının orantılı olması gerekir.

Partiküllerin çökmesi kondenzasyon, organik çözümler komplekslerin hidrolizi, oksidasyonu ya da indirgenmesi şeklinde başlayabilir (Regalbuto, 2006).

2.1.2.3. Yığılma ve jelleşme

Hidrojel (sulu pelte) üç boyutlu ve kolayca kırılabilen bağ yapısındadır. Küçük partiküller ara yüzeyde bulunan su molekülleri aracılığıyla kurulan hidrojen bağları ile uzun bağlarla birbirine bağlanır. Bu büyümeyi anlayabilmek için sulu oksitlerle su molekülleri arasındaki çekimin incelenmesi gerekir.

pH'a bağlı olarak yüzey pozitif ya da negatif yüklenebilir. Düşük pH'lı asit çözeltilerinde denge pozitif yüzeye kayar. pH arttıkça yüzey pozitifliğini kaybeder ve sonunda negatif yüklenir. Bununla birlikte çözeltinin içerisindeki ters yükler yüzeyi nötrler. Çözeltideki pozitif yükler anyonları çeker. Buna çökme esnasında eklenen baz çözeltisi ya da yaşlanma esnasında eklenen elektrolit neden olur. Zıt yükler bir uzay yükü oluşturur. Bunun sonucunda partiküller Brownian hareketine göre hareket etmeye başlar ve zeta potansiyeli olarak adlandırılan etkin yüklenme meydana gelir. Zeta potansiyeli jelleşme hızını belirler (Regalbuto, 2006).

2.1.2.4. Yıkama ve filtrasyon

Dekante ederek yıkama elverişli fakat zaman kaybettiren bir yöntemdir. Hidrojel uygun hacimli bir kaptaki çok miktarda saf su ile karıştırılır. Yabancı partiküller yavaş yavaş desorbe olarak süspansiyondan ayrılırlar. Faz ayrımı gözle görülür hale geldiğinde su dekante edilir ve işlem tekrarlanır. Yıkama işleminin çok uzun tutulması jelin peptitleşerek sol haline geri dönmesine neden olabilir. Yıkama tamamlandığında hidrojel filtre edilir.

İlk olarak filtrasyon işlemi gerçekleştirilecekse filtrat yıkama suyunda safsızlık kalmayana kadar yıkanır. Burada işlemin tamamlanıp tamamlanmadığı pH ile kontrol edilir. Jelin peptitleşerek filtre kağıdının altına geçmemesi için yıkama sırasında dikkatli olunmalıdır (Regalbuto, 2006).

2.1.2.5. Kurutma

Hidrojinin içerisindeki çok miktardaki suyun uzaklaştırılması için kurutma işlemine uygulanması gerekir. Elde edilecek katalizörün gözenekliliğinin fazla olmasında kurutma önemli rol oynar.

Kurutma ilk olarak hidrojinin dış yüzeyindeki nemin buharlaşması ile başlar. Su kayıp hızı sabittir ve kütle transferi; sıcaklık, bağlı nem, havanın yüzeyden akış hızı ve filtratın boyutu gibi parametreler ile kontrol edilir. Bu proses nem oranı %50 civarına gelene kadar devam eder. Filtratın kütlesi yüzeysel suyun çoğunun uzaklaşmasına bağlı olarak azalmaya başlar. Malzeme kuru jel olarak adlandırılır.

Yüzeysel su uzaklaştıktan sonra buharlaşma kapiler kuvvetler ile kontrol edilmeye başlar ve nem kayıp hızı azalır. Gözenekler küçüldüğü için doyma noktası azalır. Buharlaşma olmasına rağmen küçük gözeneklerden dolayı nemin uzaklaşması engellenirse buharın i enerjisi yapının çökmesine, gözenek hacminin ve yüzey alanının azalmasına sebep olur. Kurutma esnasında yüksek sıcaklıklardan kaçınılmalıdır. Nemin düşük sıcaklıklarda vakum altında giderilmesi buharlaşma hızı daha yüksek olduğu için daha az yüzey alanı kaybı sağlar. Döner buharlaştırıcı en iyi kurutma yöntemlerinden biridir (Regalbuto, 2006).

2.1.2.6. Kalsinasyon

Kalsinasyon, kurutmadan sonraki ileri ısıl işlem basamağıdır. Kalsinasyon sırasında;

- Kimyasal bağlı su ya da CO₂ uzaklaşır
- Gözenek boyutu dağılımı değişir
- Aktif faz oluşumu gerçekleşir
- Yüzey özellikleri şekillenir
- Mekanik özellikler kararlı hale gelir (Richardson, 1989).

Kalsinasyonun öncelikli kullanım amacı oksit formda bulunmayan prekürsörleri ısıl olarak bozundurmak, istenmeyen ligandları uzaklaştırmak ve destek materyalini ve yüzeyi kontrol etmektir. Kalsinasyonun ısıl enerjisi destek materyalinin kristal fazını ve tanecik boyutunu kontrol eder (Regalbuto, 2006).

Numunenin yüzey yoğunluğu, yüzeyin oksit konsantrasyonunun yanında kalsinasyon ile kontrol edilir. Sabit kalsinasyon sıcaklığında oksit miktarının artırılması yüzey yoğunluğunu artırır. Bunun tam tersi de mümkündür. Yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında destek materyalinin kristalinitesi artar (Regalbuto, 2006).

2.1.3. Katalizör sentez yöntemleri

Heterojen katalizörler aktif merkezler, şekil, boyut, gözenek hacmi ve dağılımı ve yüzey alanı gibi özellikler ile karakterize edilirler. Optimum katalizör yüksek aktivite, seçicilik, uzun kullanım ömrü, tekrar kullanılabilirlik ve zehirli olmama gibi özelliklere sahip olmalıdır. Bu özelliklere sahip heterojen katalizörler için destekli metal oksitlerin sentezlenmesinde birçok yöntem kullanılmaktadır. Kullanılan hammaddelerin kalitesi ve hazırlama yönteminin her basamağı heterojen katalizörlerin katalitik özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Sentez yönteminin seçimi elde edilmek istenen katalizörün fiziksel ve kimyasal yapılarına bağlı olarak gerçekleştirilir (Perego ve Villa, 1997; Campanati vd., 2003).

Katalizör sentez yöntemlerinden en yaygın olarak kullanılanları aşağıda verilmektedir.

2.1.3.1. Emdirme

Suda çözülmüş prekürsör (başlangıç materyali) yüksek yüzey alanına sahip oksit formunda bir katı destek materyaline emdirilir. Sentezlenecek katalizörün aktif bileşenini içeren belirli hacimdeki prekürsör çözeltisi katı destek materyali ile temas eder. Emdirme yöntemi emdirilecek sıvı hacmi ile destek materyalinin gözenek hacmi arasındaki ilişkiye bağlı olarak kuru ve ıslak emdirme olmak üzere iki şekilde sınıflandırılır. Kuru emdirmede prekürsörü içeren çözeltinin hacmi destek materyalinin gözenek hacminden düşüktür. En basit şekilde emdirilecek çözelti karıştırma devam ederken destek materyalinin üzerine püskürtülür. Gözeneklerin içerisindeki havanın uzaklaştırılması ile çözeltinin gözeneklere daha iyi nüfuz etmesi ve metal prekürsörün homojen olarak dağılması sağlanır. Islak emdirmede destek materyalinin gözenek hacminden daha fazla miktarda çözelti kullanılır. Sistem karıştırma altında belirli bir süre yaşlandırılır, filtre edilir ve kurutulur (Pinna, 1998).

2.1.3.1.1. Birlikte emdirmeye

Aktif metal prekürsörlerin sulu çözeltileri kuru emdirme yöntemi ile destek materyalinin üzerine aynı anda emdirilir. Elde edilen karışım kurutulur ve kalsine edilir.

2.1.3.1.2. Ardışık emdirmeye

Aktif metal prekürsörlerden birinin sulu çözeltisi destek materyalinin üzerine kuru emdirme yöntemi ile emdirilir. Karışım kurutulur ve kalsine edilir. Daha sonra elde edilen materyale diğer aktif metalin sulu çözeltisi kuru emdirme yöntemi ile emdirilerek kurutulur ve kalsine edilir (Tomishige vd., 2007).

2.1.3.2. Sol-Jel

Sol-jel prosesi sol oluşturma, solun jelleşmesi ve jel içerisindeki küçük partiküller arasındaki sıvının uzaklaştırılması basamaklarından oluşur (Marques, 2007).

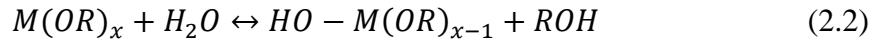
Sol, katı partiküllerin sıvı içerisinde koloidal bir süspansiyon oluşturması ile oluşur. Bu süspansiyonun içerisinde dağılan partiküller çok küçüktür (1 nm-1µm). Yerçekimi kuvvetleri ihmal edilebilecek düzeydedir ve Van der Waals çekim kuvvetleri baskındır. Jel, koloidal boyutta sürekli sıvı ve katı faz olarak yorumlanabilir. Buradaki süreklilik kavramı, katı ve sıvının numune içerisinde sürekli birbirleri ile yer değiştirmesi olarak açıklanır. Yani sol-jel prosesinde çekim kuvvetlerinin sol partiküllerini bir ağ oluşturacak şekilde bir arada tutması ile sol partiküllerinden jel oluşur. Başka bir deyişle sollar küçük metal oksit-hidroksi partiküllerinin sulu ortamda koloidal yığın oluşturmuş halidir. Bu yığınlar asidik ya da bazik peptitleşme ajanları ile kırılırlar. Partiküller arasındaki kontrollü hidroliz ve kondenzasyon yığılmayı ve partiküllerin jelleşmesini sağlar (Kung ve Ko, 1996; Regalbuto, 2006).

Sol jel yönteminde başlangıç maddesi olarak metal alkoksit $[M(OR)_x]$ kullanılır. Alkoksit öncelikle su eklenerek hidroliz edilir. Ardından hidrolize olan alkoksit hidroksil ve/veya alkoksit gruplarının kondenzasyonu ile polimerleşir. Polimerizasyonun büyüklüğü ve polimerik moleküllerin çapraz bağlanması yoğunlaştığında tüm çözelti katılaşır ve katı jelimsi yapı oluşur. İnorganik polimerde dallanmanın boyutu ve derecesi ile çapraz bağlanmanın büyüklüğünün jelin kalsinasyondan sonraki gözenekliliği, yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyut dağılımı ve ısı kararlılığı üzerinde büyük etkisi vardır. Jel iyi dallanmış ve güçlü çapraz bağlı polimerik zincirler içerirse geniş boşluklu

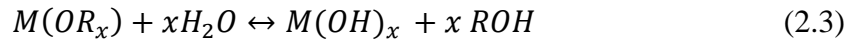
yapı elde edilir ve kalsinasyondan sonra elde edilen oksit formu çoğunlukla makro ya da mezo gözenek yapısına sahip olur. Dallanma ve çapraz bağlanma zayıf olursa küçük boşluklu yapıda, zayıf ve kalsinasyon sırasında kolaylıkla çökebilen yapıda örnek elde edilir. Bu durumda oksit formu çoğunlukla mikro gözeneklidir ve düşük yüzey alanına sahiptir (Kung ve Ko, 1996).

Sol-jel yönteminde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda özetlenmektedir.

Hidroliz reaksiyonu;

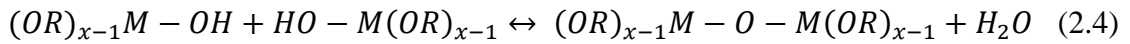


şeklinde ifade edilir. Burada R alkil grubu, ROH ise bir alkolü göstermektedir. Su miktarı ve ortamdaki katalizöre bağlı olarak hidroliz reaksiyonu tamamlanabilir ve tüm OR grupları OH ile yer değiştirir;



ya da metal kısmi olarak hidrolize olduğu için $[M(OR)_{x-n} (OH)_n]$ durabilir.

İki kısmi ya da tam hidrolize olmuş molekül kondenzasyon reaksiyonu ile bir araya gelir;



ya da



(Regalbuto, 2006).

Sol-jel yönteminin avantajları aşağıda özetlenmektedir.

- Yapının gözenekliliğinin ve partikül boyutunun kontrolü diğer yöntemlere göre daha iyidir.
- Oksitli bileşenler sol-jel yöntemi ile üretilebilir. Bunun yanında oksit olmayan yeni organik-inorganik hibritlerin sentezi için umut vadeden bir yöntemdir.
- Moleküler seviyede karıştırma gerçekleştiğinden oluşan malzeme homojen ve yüksek saflıktadır. Bu yöntem birlikte çöktürme yöntemindeki homojenizasyon sorununa alternatiftir.

- Sol-jel yöntemi enerji tüketimi konusunda oldukça avantajlıdır. Maddelerin camısı geçiş sıcaklığına yakın sıcaklıklarda oluşan ağ yapısı sayesinde erime noktasına inmeye gerek yoktur.

Kaplama, ince film, monolitler, kompozitler, gözenekli membranlar, toz ve fiber malzemeler sol-jel prosesi ile pahalı ve özel ekipmanlara ihtiyaç duyulmadan nispeten düşük sıcaklıklarda üretilebilir (Marques, 2007).

2.1.3.3. Çöktürme

Çöktürme en bilinen ve en yaygın olarak kullanılan katalizör sentez yöntemidir. Homojen sıvı faz içerisinde oluşan katı faz çökerek ayrılır. Çökme işleminin gerçekleşmesi için asit, baz ya da kompleks oluşturma ajanı ekleme, sıcaklık ve çözücü cinsini değiştirme gibi yöntemler uygulanır. Uygulanan tüm bu yöntemlerde sıvı çözeltilerden katı faz oluşumu aynı anda ya da arka arkaya gerçekleşen iki temel reaksiyon ile kontrol edilir. Bunlardan ilki çekirdeklenme olarak adlandırılan çökme koşulları altında kararlı yapıda olan yeni katı fazın küçük temel partiküllerinin oluşması, ikincisi ise bu partiküllerin büyümesi ve yığın oluşturmalarıdır.

İkili ya da çok metalli oksit katalizör prekürsörlerinden oluşan çok bileşenli çökeltilerin hazırlanmasında birlikte çöktürme yöntemi kullanılır. Uygulamaya bağlı olarak oluşan katı faz yaşlandırma ve hidrotermal dönüşüm, yıkama, filtrasyon, kurutma, boyut küçültme, pellet haline getirme, emdirme, karıştırma ve kalsinasyon gibi ileri işlemlere tabi tutulabilir. Bu işlemler sırasında katalizör yüzeyinin kompozisyonunu, yapısını ve hatta yığın kompozisyonunu doğrudan etkileyen fiziko kimyasal dönüşümler meydana gelir (Schwarz, 1995).

2.1.3.4. İyon değiştirme

İyon değiştirme, iyonların destek materyalinin yüzeyi ile elektrostatik etkileşim sonucunda diğer iyonlarla yer değiştirmesi prensibine dayanır. A iyonlarını içeren destek materyali, B iyonlarını fazla miktarda çözelti içerisinde daldırılır. B iyonları destek materyalinin gözenek boşlukları arasına nüfuz ederken A iyonları çözeltiliye geçer. Bu işlem katı ile çözelti konsantrasyonları arasında denge kurulana kadar devam eder (Campanati vd., 2003).

2.1.3.5. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon yönteminde prekürsör destek materyali üzerine kontrollü bir şekilde tutunur. Adsorpsiyon genel olarak sulu çözeltilerdeki iyonik türlerin katı yüzeyi üzerindeki yüklü merkezler tarafından elektrostatik olarak çekilmesi proseslerinde kullanılan terimdir. İyon değiştirme ile oksitlerin yüklü yüzeylerinin elektrostatik adsorpsiyonu arasındaki fark tam olarak ifade edilememektedir. Oksitin yüzey yükü izoelektrik sayısı, pH ve çözeltinin iyonik şiddetine bağlıdır (Campanati vd., 2003).

2.1.4. Katalizör karakterizasyon teknikleri

Yapı ve yüzey özellikleri katalizörün aktivitesinde belirleyici faktörlerdir. Bu nedenle katalizörün karakterize edilmesi katalizör sentezinin en önemli basamağıdır.

2.1.4.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, heterojen organik ve inorganik malzemelerin yüzey morfolojilerinin nanometre (nm) ve mikrometre (μm) boyutunda gözlemlenmesi ve karakterize edilmesinde kullanılmaktadır. Materyallerin yüzey görüntüleri üç boyutlu olarak elde edilebilmektedir.

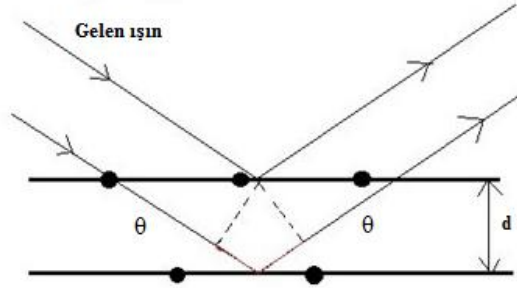
Taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibi örnek üzerine çok küçük elektron demetleri gönderilerek bu elektron demetlerinin örnek ile etkileşmesi esasına dayanır. Gelen ışına maruz kalan örneğin yüzeyinden üç tip elektronik sinyal yayılır. Bunlar gelen ışına yakın enerjiye sahip olan geri saçılan elektronlar, 50 eV'dan az kinetik enerjiye sahip malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışma sonucu örnek yüzeyindeki atomlardaki elektronlara enerjilerini transfer ederek ortaya çıkan ikincil elektronlar ve atomların uyarılması sonucunda ortaya çıkan Auger elektronlarıdır. Atomların uyarılması X-ışınları ve görünür ışın bölgesi aralığında foton üretir. Bu fotonlar örnekteki atomun iç yörüngesinden bir elektron koparır. Enerjiyi dengelemek için bir üst seviyedeki elektron bu seviyeye geçer. Seviye atlarken ortama X-ışını yayar. Dedektör örnekten yayılan ışını toplar ve elektronik sinyale dönüştürerek görüntü alınmasını sağlar (Goodhew vd., 2001; Goldstein vd., 2003; Türkiye Atom enerjisi kurumu, 2009).

2.1.4.2. X-ışınları diffraktometresi (XRD)

X-ışınları diffraktometresi kristal malzemelerin içerdikleri fazların tanımlanmasında ve birim hücre boyutlarının belirlenmesinde kullanılan karakterizasyon tekniğidir. Kristal tarafından kırılan monokromatik X-ışınları ile kristalin bir örneğin yapısal girişimi prensibi ile çalışır. Bir katot ışın tüpü ile üretilen X-ışınları monokromatik radyasyon yayarak örnek üzerine gönderilir. Gelen ışının örnek ile etkileşimi Bragg Yasası'na göre yapısal bir girişime ve buna bağlı olarak ışının kırınımına neden olur. Bragg Yasası Eşitlik (2.6)'da verilmektedir.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad (2.6)$$

Bu eşitlik kırınım açısı ile kristalin örnek içerisindeki kafes aralıkları arasındaki ilişkiyi ifade eder. Dalga boyu (λ) ve yansıma açısı (θ) biliniyor ise kafes düzlemleri arasındaki dikey mesafe (d) ve dolayısıyla birim hücre boyutları ile indisleri (h, k, l) bu eşitlik kullanılarak bulunabilir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Bragg Yasası

X-ışını diffraktometresi X-ışını tüpü, tutucu ve X-ışını dedektörü olmak üzere üç ana kısımdan oluşur. X-ışınları bir katot tüpünde üretildikten sonra kristal monokromatörler ile filtrelenerek kırınım için gerekli olan monokromatik X-ışınları oluşturulur. Bu ışınlar direk numune üzerine yönlendirilir. Numune 2θ açısı boyunca taranır. Kırınıma uğrayan X-ışınları saptanır, işlenir ve sayılır. Kırınım pikleri her mineral için karakteristik olan d -uzaklığına dönüştürülür ve standart referans desenler ile karşılaştırılarak toz numune içerisindeki mineraller tanımlanır (Glusker vd., 1994; Dutrow ve Clark, 2016).

2.1.4.3. X-ışınları floresans spektroskopisi (XRF)

Katı, sıvı ya da toz haldeki malzemelerin kimyasal bileşiminin belirlenmesinde kullanılan analiz yöntemidir. Kaplama malzemelerinin film kalınlığının ve bileşiminin belirlenmesinde de kullanılır. Metal, çimento, petrol, polimer ve gıda gibi birçok endüstriye uygulanabilen, kullanımı kolay, hızlı, kesin sonuç veren ve numuneye zarar vermeyen bir yöntemdir. X-ışını tüpü, elektron hızlandırıcı ya da radyoaktif madde tarafından üretilen x ışınları numune üzerine saçılır. Numune içerisindeki elementler floresan X-ray ışınımını karakteristik olarak farklı enerji seviyelerinde yayarlar. Her enerji farklı bir rengi temsil eder. Numunenin yaydığı radyasyonun enerjileri ölçülerek (renkleri belirlenerek) numune içerisinde hangi elementin bulunduğu belirlenir (nitel analiz). Yayılan enerjilerin (renklerin) şiddeti ölçülerek numune içerisinde bulunan elementlerin miktarı belirlenir (nicel analiz) (Brouwer, 2010).

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

Katalizörün ya da destek materyalinin yüzey alanı (m^2/g) yüzey üzerinde monomoleküler bir tabakada adsorplanan gazın (genellikle N_2) hacminin ölçülmesi ile belirlenir. Tabakanın oluşum kapasitesi gazın fiziksel adsorpsiyonuna bağlıdır. Denge basıncında adsorplanan gazın hacmi hacimsel ya da gravimetrik gibi statik ölçüm yöntemleriyle, ya da akış gibi dinamik tekniklerle ölçülebilir.

Gözenekli malzemenin toplam yüzey alanı iç ve dış yüzey alanlarının toplamına eşittir. IUPAC'a, International Union of Pure and Applied Chemistry, (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) göre gözenekli malzemeler gözenek çaplarına göre 3'e ayrılır:

- Mikro gözenekli malzemeler ($R < 2 \text{ nm}$)
- Mezo gözenekli malzemeler ($2 < R < 50 \text{ nm}$)
- Makro gözenekli malzemeler ($R > 50 \text{ nm}$)

Mikro ve mezo gözenekli malzemelerin gözenek hacmi, gözenek genişliği ve gözenek boyut dağılımı gaz adsorpsiyonu ile belirlenir.

Ölçülen değerlerden Eşitlik (2.7) de verilen BET adsorpsiyon izoterm denklemi kullanılarak adsorplanan gazın hacmi hesaplanır.

$$\frac{P}{V_a(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} * \frac{P}{P_0} \quad (2.7)$$

Burada; P yüzeye tutunan gazın -196°C'deki (sıvı azotun kaynama sıcaklığı) denge buhar basıncı (Pa), P₀ yüzeye tutunan gazın doygunluk basıncı (Pa), V_a standart sıcaklık ve basınçta (0°C ve 1 atm) adsorplanan gazın hacmi (mL), V_m standart sıcaklık ve basınçta numune yüzeyinde tek tabaka oluşturarak adsorplanan gazın hacmi (mL) ve C adsorplanan gazın adsorpsiyon entalpisini gösteren boyutsuz katsayıdır.

$\frac{P}{V_a(P_0-P)}$ ifadesi $\frac{P}{P_0}$ 'a karşı grafiğe geçirildiğinde;

$\frac{C-1}{V_m C}$ eğimi,

$\frac{1}{V_m C}$ ise kesim noktasını vermektedir.

V_m değeri Eşitlik (2.8) ile hesaplanır.

$$V_m = \frac{1}{\text{eğim} + \text{kesim}} \quad (2.8)$$

Numunenin yüzey alanı V_m değerine bağlı olarak Eşitlik (2.9) ile bulunur:

$$S = \frac{V_m N_a}{m * 22400} \quad (2.9)$$

Burada; N_a avogadro sayısı, m kullanılan toz numune miktarı (g) ve 22400 yüzeye tutunan 1 mol gazın standart koşullar altında kapladığı hacim (mL) dir (<http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet/surface-area-bet-theory/>).

2.1.4.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz ile maddenin kütledeki değişim miktarı ve hızı sıcaklık ya da zamanın bir fonksiyonu olarak belirlenir. Bu değerler öncelikli olarak maddenin kompozisyonunun ve 1200°C'ye kadar ısıl kararlılığının belirlenmesinde kullanılır. TGA tekniği ile malzemelerin bozunma, oksidasyon ve dehidrasyon gibi işlemler sırasında kütle kaybı ya da kütle artışı incelenir.

TGA ile malzemelerin,

- Isıl kararlılık
- Oksitlenme kararlılığı
- Çok bileşenli sistemlerin bileşimi
- Ürünün kullanım ömrü

- Bozunma kinetiği
- Nem ve uçucu madde içeriği belirlenir.

TGA analizinde kütledeki değişim kütle kaybı ve kütle artışı olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Bozunma (kimyasal bağların kırılması), buharlaşma (yüksek sıcaklıklarda uçucu maddelerin uzaklaşması), indirgenme (numunenin H₂ gibi indirgen bir ortam ile etkileşimi) ve desorpsiyon gibi işlemler sonunda kütle kaybı; oksitlenme (numunenin oksitleyici bir ortam ile etkileşimi) ve absorpsiyon gibi işlemler sonunda ise kütle artışı gerçekleşir (Dean, 2014).

2.1.5. Katalizör ile ilgili daha önce yapılmış çalışmalar

Kimura ve arkadaşları (2006), birlikte emdirme ve ardışık emdirme yöntemleriyle sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü varlığında, sürekli beslemeli çift yataklı reaktörde sedir ağacının gazlaştırma reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Karakterizasyon sonuçlarına göre birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörün Ni ve CeO₂ partikülleri arasındaki çekim kuvvetinin ardışık emdirme yöntemiyle sentezlenen katalizörden daha güçlü olduğunu gözlemlemişlerdir. Ni ve CeO₂'nin arasındaki güçlü çekim kuvvetinin, gazlaştırma reaksiyonlarında kok ve tar oluşumunu azaltmada etkin bir rol oynadığını belirtmişlerdir.

Wu ve arkadaşları (2008), polipropilenin iki aşamalı sabit yataklı reaktörde katalitik gazlaştırma-piroliz reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalarda birlikte emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü kullanılmıştır. Katalizör oranı (0, 0,25, 0,5, 1, 2) ve gazlaştırma sıcaklığı (600, 700, 800, 900°C) parametrelerinin hidrojen verimi üzerine etkisini incelemişlerdir. Katalizörsüz gerçekleştirilen gazlaştırma sonucunda elde edilen gaz karışımı içerisindeki H₂ oranı kütlece %5 iken Ni-CeO₂/Al₂O₃ varlığında bu oranın %52,8'e yükseldiğini belirlemişlerdir.

Lu ve arkadaşları (2013), Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü varlığında glikozun süperkritik su ortamında gazlaştırma reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalar 400°C ve 24,5 MPa'da paslanmaz çelik otoklav reaktörde gerçekleştirilmiştir. Farklı yükleme oranlarındaki Ce'un, emdirme yöntemiyle sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün aktivitesine etkisini araştırmışlardır. En yüksek H₂ veriminin kütlece %8,46 Ce içeren Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü varlığında 12,99 mol/kg olarak elde edildiğini belirtmişlerdir.

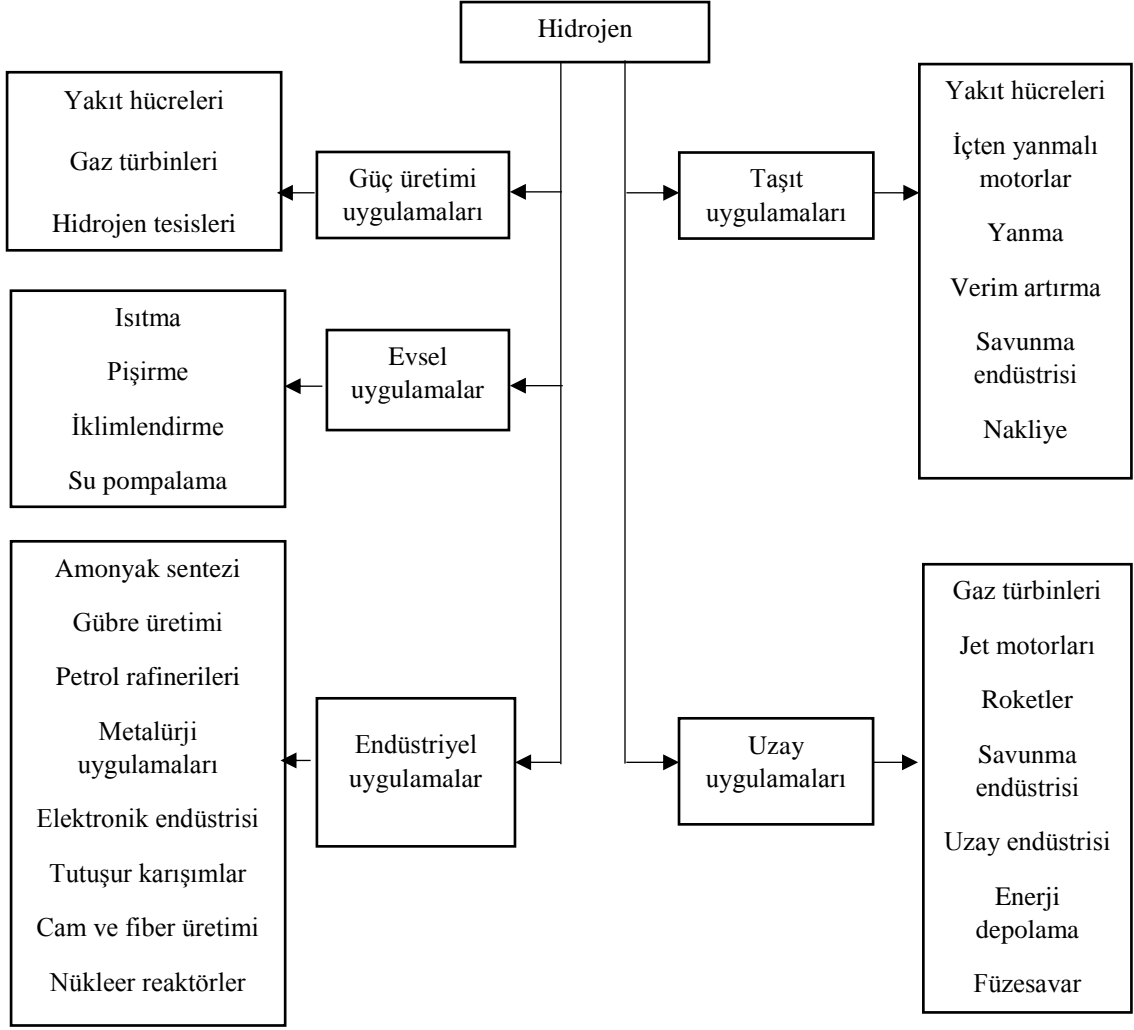
2.2. Hidrojen

Hidrojen, doğada bulunan en hafif elementtir. Hidrojen atomları, diğer birçok moleküle kıyasla çok daha küçük olan H₂ moleküllerini oluştururlar. Hidrojenin moleküler formu renksiz, kokusuz ve tatsızdır. Havadan 14 kat daha hafiftir ve diğer gazlara göre difüzivitesi çok yüksektir. Hidrojen yandığında tek ürün olarak su oluştuğundan çevreye zararlı emisyonu yoktur. Doğada çoğunlukla oksijen ya da karbon atomlarına bağlı halde bulunur. Bu nedenle doğal bileşiklerden hidrojen elde etmek için enerji vermek gerekir. Hidrojen birincil bir enerji kaynağından elde edilen enerjiyi depolamak ya da aktarmak için kullanılacak bir enerji taşıyıcısıdır (Gupta, 2008).

Hidrojenin avantajları aşağıda verilmektedir.

- Hidrojen hava içerisinde diğer gazlara göre daha hızlı difüzlenir.
- Hidrojen metan gibi renksiz, kokusuz, tatsız ve zehirsizdir.
- Hidrojenin tutuşurluğu diğer yakıtlardan çok daha yüksektir.
- Hidrojen en yüksek alev hızına sahiptir (1,85 m/s).
- Hidrojen yandığında oluşan tek ürün sudur ve çevreye zararlı gaz emisyonu sıfırdır.
- Hidrojen kolay ve güvenli bir şekilde taşınabilir ve çok geniş kullanım alanına sahiptir.
- Gaz şeklinde (büyük ölçekli depolamada), sıvı şeklinde (hava ve uzay araçlarında) veya metal hidrat şeklinde (araçlarda) depolanabilir.
- Hidrojenin yoğunluğu düşük olduğundan sızıntı durumunda yükselip atmosfere karıştığından patlama riski azdır.
- Diğer yakıtlara kıyasla pahalı olmasına rağmen uzun vadede gelişen teknoloji ile birlikte ekonomik hale gelecektir (Gupta, 2008).

Hidrojenin kullanım alanları Şekil 2.4'de verilmektedir.



Şekil 2.4. Hidrojenin kullanım alanları
Kaynak: Gupta, 2008

2.2.1. Hidrojen üretim yöntemleri

Hidrojen üretiminde kullanılan yöntemler aşağıda verilmektedir;

- Buhar reformingi
- Kısmi oksidasyon
- Kömürün gazlaştırılması
- Suyun elektrolizi
- Isıl bozundurma (piroliz)
- Yenilenebilir kaynaklar (güneş, rüzgar)
- Bakteriyel kaynaklardan üretim
- Biyokütlenin gazlaştırılması

Hidrojen üretiminde en yaygın olarak kullanılan ve en ekonomik olan yöntem buhar reformingdir. Suyun elektrolizi ile hidrojen üretimi kirlilik açısından en zararsız yöntem olmakla birlikte maliyeti çok yüksektir.

2.3. Biyokütlenin Gazlaştırılması

Biyokütlenin gazlaştırılması ile hidrojen üretimi gelişmekte olan bir teknolojidir. Bitkisel ve hayvansal artıklar, atıklar ve tohumlar gibi tüm organik maddeler biyokütle olarak adlandırılır. Enerji üretimi için kullanılan biyokütle kaynakları aşağıdaki gibi sınıflandırılır;

- Tarımsal: Tahıl, küspe, buğday sapı, saman, fındık kabuğu, tohum kavuzu, büyükbaş hayvanlardan elde edilen gübre, kümes hayvanlarının artıkları
- Orman: Ağaçlar, talaş, odun artıkları
- Kentsel: Kanalizasyon atıkları, atık kağıtlar, yemek artıkları
- Enerji: Kavak, söğüt, mısır ve kanola, soya ve diğer bitkisel yağlar
- Biyolojik: Hayvan artıkları, biyolojik atıklar (Siblerud, 2001; Basu, 2010).

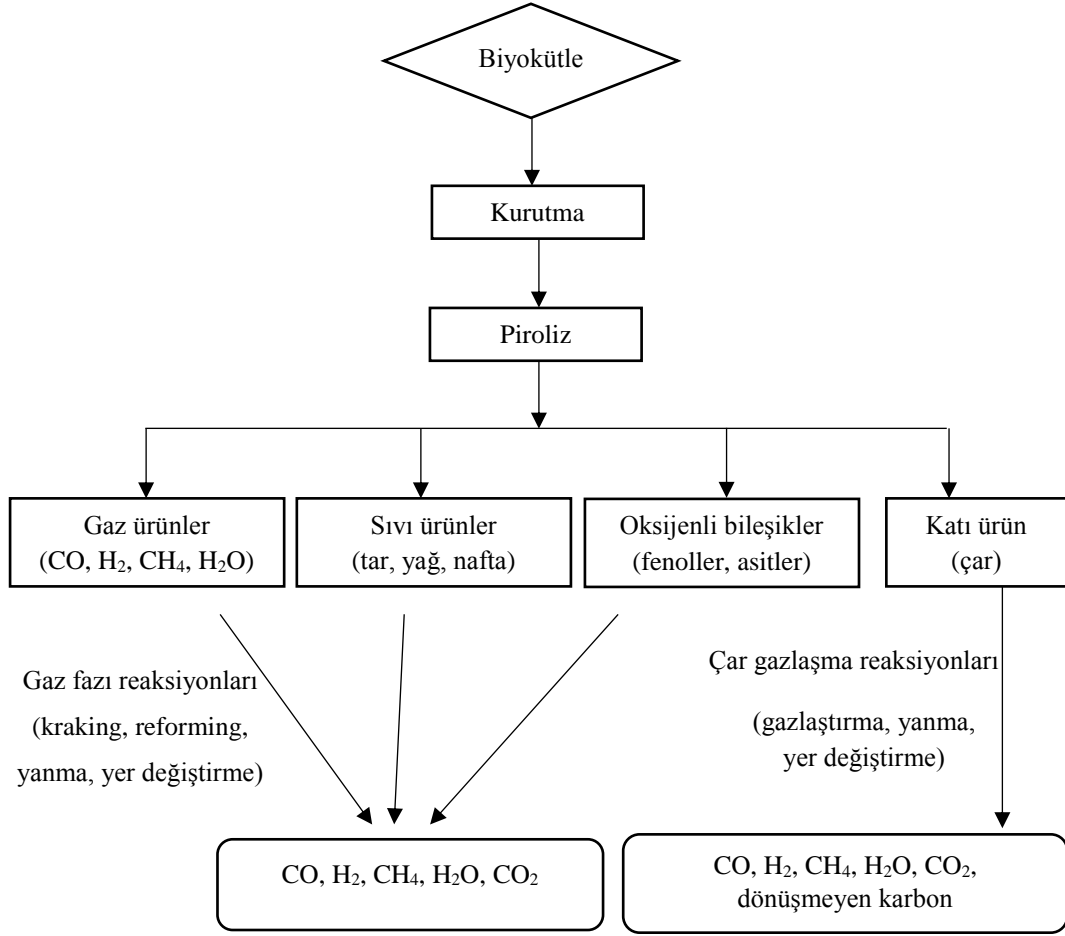
2.3.1. Gazlaştırma prosesi

Gazlaştırma, katı ya da sıvı hammaddenin enerji üretimi amacı ile yakılmak veya değerli kimyasal eldesinde kullanılmak üzere uygun gaz ürünlere dönüştürülmesi prosesidir. Gazlaştırma ile karbon içeren hammaddeden uygun gazlaştırma ortamı, sıcaklık ve basınçta yanabilir (sentetik) gaz karışımı (CO, H₂, CO₂, H₂O, CH₄) üretilir (Basu, 2010; Ojolo vd., 2012).

Tam bir gazlaştırma prosesi besleme, gazlaştırma, kül giderme, ısıyı geri kazanma, gaz temizleme, nem giderimi, yanabilir gazlardan ısı ve elektrik üretimi ve yan ürünlerin imha edilmesi basamaklarından oluşur (Ojolo vd., 2012).

Biyokütlenin gazlaştırılması üç aşamada gerçekleşen oldukça karmaşık bir işlemdir. İlk aşama uçucu madde ve çar artıkları açığa çıkaran pirolizdir. İkinci aşamada, uygun sıcaklıkta bu uçucu maddeler ile ikincil reaksiyonlar gerçekleşir ve son olarak çarın buhar ve CO₂ ile gazlaşma reaksiyonları gerçekleşir (Wei vd., 2007).

Gazlaştırma prosesinin izyolu Şekil 2.5'te gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Gazlaştırma prosesinin izyolu

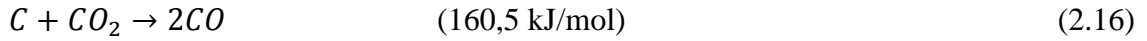
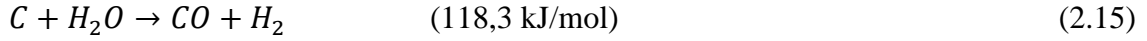
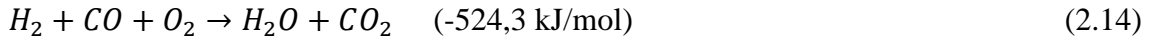
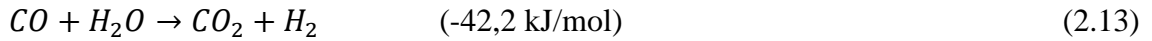
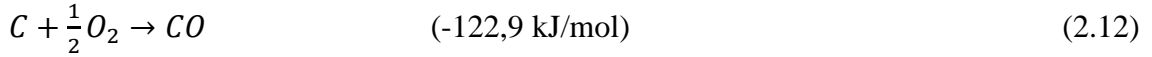
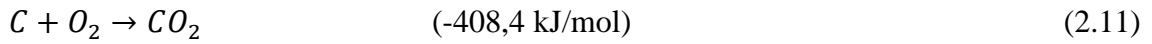
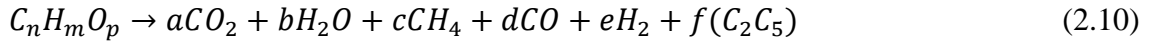
Kaynak: Basu, 2010

Gazlaşmanın gerçekleşebilmesi için hava, buhar, oksijen ya da bunların karışımına sahip bir gazlaştırma ortamına ihtiyaç duyulur. Gazlaştırma ajanları katı karbon ve daha ağır hidrokarbonlarla reaksiyona girerek düşük molekül ağırlıklı CO ve H₂ içeren sentez gazı üretirler. Kullanılan gazlaştırma ajanının türü ve miktarı gaz ürünün ısıl değerini ve bileşimini etkiler. Buhar kullanıldığında gaz ürün içerisindeki ana bileşenler çoğunlukla CH₄ ve CO₂ iken hava kullanıldığında H₂, CO ve N₂'dir (Prins, 2005). Hava ile gazlaştırmada gaz ürün içerisindeki N₂ ürünü seyrelteceğinden buhar ve oksijen ile gazlaştırmaya göre daha düşük ısıl değerinde gaz elde edilir. Buhar ile gazlaştırma sonucunda gaz üründe birim karbon başına düşen H oranı (H/C) yüksektir (Basu, 2010). Genellikle gazlaştırma ortamı olarak hava+buhar karışımı tercih edilir.

2.3.2. Gazlaştırma reaksiyonları

Tipik bir gazlaştırma prosesinde biyokütle öncelikle ısıtılarak kurutulur ve daha sonra ısıl bozundurma ya da piroliz adı verilen işleme tabi tutulur. Piroliz ürünleri (gaz, sıvı ve katı) kendi aralarında ve gazlaştırma ortamı ile reaksiyona girerek son gaz ürünü oluştururlar. Çoğu gazlaştırıcıda kurutma, piroliz ve endotermik reaksiyonlar için gerekli olan ısı enerjisi ekzotermik yanma reaksiyonlarının açığa çıkardığı enerjiden sağlanır (Basu, 2010).

Biyokütlenin gazlaştırılması ile çoğunlukla CO, H₂O, CO₂, H₂, CH₄ ve hafif hidrokarbonlar oluşur. Gazlaştırma sırasında gerçekleşen önemli reaksiyonlar aşağıda verilmektedir.



Biyokütle içerisinde uçucu içeriğinin yüksek olması çok fazla ısıya gerek duyulmaksızın hızlı bir şekilde buharlaşmayı sağlar (Eşitlik 2.10). Piroliz basamağı için gerekli olan enerji Eşitlik (2.11) ve (2.12)'de görüldüğü gibi artık sabit karbonun hava ortamında ekzotermik yanma reaksiyonlarından elde edilen ısı enerjisinden sağlanır. Eşitlik (2.13) ile gösterilen su yer değiştirme reaksiyonu, ortamda su buharı bulunmasından dolayı tüm gazlaştırma proseslerinde gerçekleşir. Su buharı ve CO₂ Eşitlik (2.13), (2.15) ve Boudouard reaksiyonu olarak bilinen Eşitlik (2.16)'da görüldüğü gibi hidrojen üretimini artırır. Bununla birlikte, buhar ve CO₂ gazlaştırma reaksiyonlarının ikisi de oldukça endotermik reaksiyonlar olduklarından reaktörde ısı düşüşüne sebep olarak tar oluşumunu artırır (Cao vd., 2006).

2.3.3. Gazlaştırıcı tipleri

Gazlaştırıcılar genel olarak sabit ve akışkan yataklı olmak üzere ikiye ayrılır. Sabit ve akışkan yataklı gazlaştırıcılar endüstriyel ve laboratuvar ölçekli uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. Bunların yanı sıra alternatif gazlaştırıcı tipi olarak geliştirilen sürüklemeli yataklı gazlaştırıcılar ise lifli ve odunsu yapıda biyokütlenin gazlaştırılmasına uygun olmamakla birlikte çok küçük partiküllü (<0,1-0,4 mm) kömürün gazlaştırılması prosesinde kullanılmaktadır (Patra ve Sheth, 2015).

2.3.3.1. Sabit yataklı gazlaştırıcılar

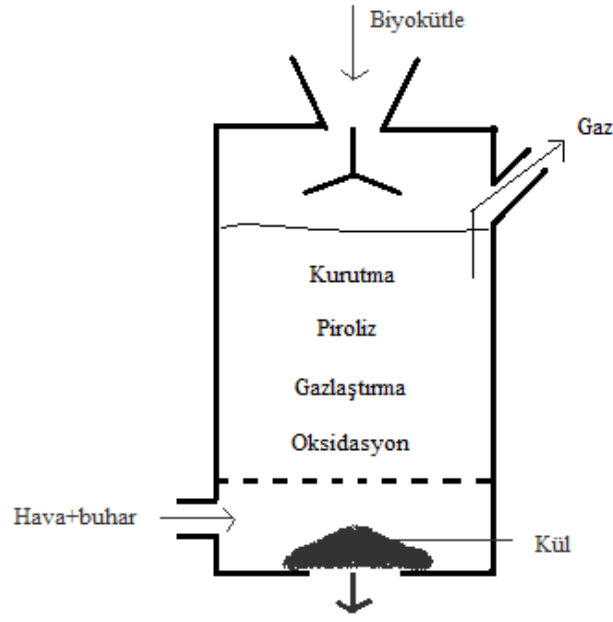
Sabit yataklı gazlaştırıcılarda besleme bir ızgara üzerine desteklenmiş durumdadır. Besleme reaktörün aşağısına doğru piston şeklinde hareket ettiği için hareketli yatak olarak da adlandırılır. Küçük ölçekli çalışmalarda maliyetleri oldukça düşük olduğundan çoğunlukla tercih edilirler.

Sabit yataklı gazlaştırıcıların yukarı (zıt) akışlı, aşağı (aynı yönde) akışlı ve çapraz akışlı olmak üzere üç tipi bulunmaktadır (Basu, 2010).

2.3.3.1.1. Yukarı akışlı gazlaştırıcılar

En eski ve en yalın tasarıma sahip gazlaştırıcı tipidir. Besleme aşağı yönde hareket ederken gazlaştırma ajanı (hava, oksijen ya da buhar) sisteme aşağıdan yukarı doğru verilir. Böylece gaz ve katı birbirine zıt akış ile temas eder. Gaz ürün gazlaştırıcının üst bölgesinden toplanır. Gazlaştırma ajanı gazlaştırıcıya gönderilirken bir ızgara ya da fandan geçirilerek homojen olarak dağıtılır.

Çarın tam yanma reaksiyonu reaktörün alt bölgesinde gerçekleşir ve bunun sonucunda H₂O ve CO₂ açığa çıkar. Bu sıcak gazlar (yaklaşık 1000°C) yatağın üst bölgesine doğru ilerleyerek 750°C'ye soğur ve H₂O ile CO'e indirgenir. İndirgenen gazlar ile ıslak biyokütlenin pirolizi gerçekleşir. Son olarak biyokütle kuruyarak düşük sıcaklıkta (yaklaşık 500°C) reaktörü terk eder. Yukarı akışlı gazlaştırıcının şematik gösterimi Şekil 2.6'da verilmektedir (Basu, 2010; Ojolo vd., 2012).



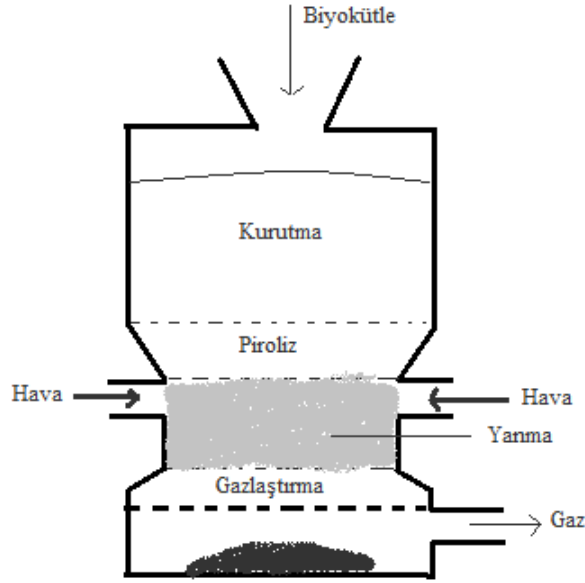
Şekil 2.6. *Yukarı akışlı gazlaştırıcının şematik gösterimi*
Kaynak: Basu, 2010

Yukarı akışlı gazlaştırıcılar genellikle yüksek oranda kül (%25'e kadar) ve nem (%60'a kadar) içeren biyokütleler için uygundur. Tar oluşumu çok yüksek olduğundan uçuculuğu yüksek yakıtlar için uygun değildir. Diğer yandan zıt akım prensibine göre çalıştıkları için yanma ısısı etkin olarak kullanılarak soğuk-gaz etkinliği artar. Yukarı akışlı (zıt akışlı) gazlaştırıcıların diğer avantajları katı alıkonma zamanının uzun olmasına bağlı olarak yüksek karbon dönüşümünün gerçekleşmesi, aynı zamanda külün sürüklenmemesidir (Lucas vd., 2004; Basu, 2010).

2.3.3.1.2. Aşağı akışlı gazlaştırıcılar

Bu tip gazlaştırıcılarda hava ya da buhar akımı sisteme reaktörün üst bölgesinin belli bir seviye altından verilir. Gaz ürün aşağı doğru ilerler ve sıcak kül yatağından geçerek reaktörü terk eder. Piröliz sonucu oluşan gazların ikincil gazlaşma reaksiyonlarının gerçekleşebileceği kadar yüksek sıcaklık ortamı oluşturulabilirse teorik olarak düşük tar içeren gaz ürün elde edilebilir. Böylelikle yüksek sıcaklıktaki sıcak kül bölgesinden geçerken gaz ürün içerisindeki tar uygun koşullar olduğundan parçalanır. Bu nedenle tüm aşağı akışlı gazlaştırıcı tiplerinde tar oluşumu düşüktür (Basu, 2010; Machin vd., 2015).

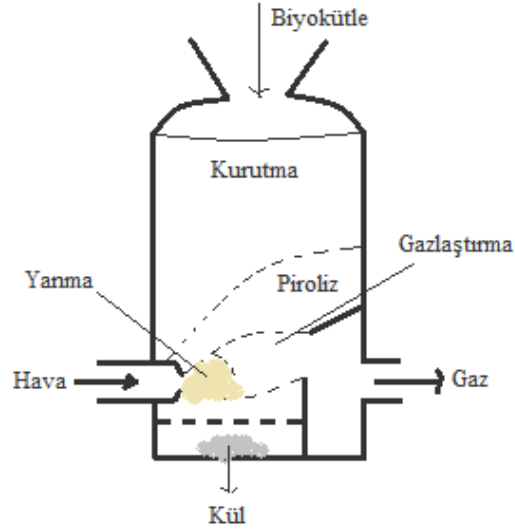
Oluşan tarın çoğu reaktörde yandığı için gaz ürün içerisinde partikül konsantrasyonu azdır. Temiz gaz elde etmek için aşağı akışlı gazlaştırıcı iyi bir seçenektir. Bununla birlikte toplam ısı etkinliğinin düşük olması ve yüksek nem ve kül içeren biyokütlenin gazlaştırılmasına uygun olmaması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Basu, 2010; Patra ve Sheth, 2015). Aşağı akışlı gazlaştırıcının şematik gösterimi Şekil 2.7’de verilmektedir.



Şekil 2.7. Aşağı akışlı gazlaştırıcının şematik gösterimi
Kaynak: Basu, 2010

2.3.3.1.3. Çapraz akışlı gazlaştırıcılar

Çok düşük kül içeren biyokütlenin gazlaştırılması için kullanılır. Üstten beslenen biyokütle aşağı doğru hareket ederken gazlaştırma ajanı reaktörün yan tarafından verilir. Gaz ürün sistemi hava ya da buharın beslendiği yerin karşı tarafından aynı zamanda terk eder. Düşük ısı kapasiteli küçük reaksiyon alanına sahip olması sebebiyle reaksiyon yukarı ve aşağı akışlı gazlaştırıcılara göre 5-10 dakika daha kısa sürer. Genellikle küçük ölçekli biyokütle gazlaştırma ünitelerinde kullanılırlar ve tar oluşumu düşük olduğu için nispeten daha küçük gaz temizleme sistemi gerekir (Basu, 2010). Çapraz akışlı gazlaştırıcının şematik gösterimi Şekil 2.8’de verilmektedir.



Şekil 2.8. Çapraz akışlı gazlaştırıcının şematik gösterimi
Kaynak: Basu, 2010

2.3.3.2. Akışkan yataklı gazlaştırıcılar

Akışkan yataklı gazlaştırıcılarda biyokütle küçük partiküllerden (Al_2O_3 , SiO_2 gibi) oluşan yatağın bir gazlaştırma ajanı aracılığı ile akışkanlaştırılması prensibine göre gazlaştırılır. (Basu, 2006).

Akışkan yataklı gazlaştırıcıların kolaylıkla büyük ölçeğe geçirilebilme, oldukça geniş bir aralıkta biyokütle tipi ve boyutu ile çalışabilme, sıcaklık dağılımının üniform olması ve karbon dönüşüm yüzdesinin yüksek olması gibi avantajları bulunmaktadır (Mirmoshtagi vd., 2016).

Kabarcıklı ve sirkülasyonlu olmak üzere iki tip akışkan yataklı gazlaştırıcı bulunmaktadır. Kabarcıklı akışkan yataklı gazlaştırıcılarda hava reaktörün alt kısmından bir ızgaradan geçirilerek gönderilir. Küçük boyutlu yatak materyalinin sıcaklığı 700-900°C aralığındadır. Yüksek molekül ağırlıklı tar sıcak yatak materyali ile reaksiyona girer ve tar içeriği düşük gaz ürün elde edilir. Sirkülasyonlu akışkan yataklı gazlaştırıcılar yatak materyalinin reaktör tankı ile siklon ayırıcı arasında sürekli sirküle olması ile külün ayrılarak yatak materyali ve çarın tekrar reaktöre dönmesi prensibi ile çalışır. Fazla miktarda biyokütlenin gazlaştırılması için uygundur ve yüksek basınçta çalışılmaya olanak sağlar (Patra ve Sheth, 2015).

2.3.3.3. Sürüklemeli yataklı gazlaştırıcılar

Uygulaması en başarılı olan ve ticari olarak en geniş uygulama alanına sahip olan gazlaştırıcı tipidir. Besleme ve gazlaştırma ajanı gazlaştırıcıya eş yönlü olarak gönderilir.

Sürüklemeli yataklı gazlaştırıcıların en büyük avantajlarından biri birkaç saniye reaksiyon süresinde çok yüksek karbon dönüşümü vermeleridir. Reaksiyon süresinin çok kısa olması çok küçük partikül boyutlarında çalışmayı gerektirir. Biyokütlenin çok küçük partikül boyutlarına getirilmesi zor olduğundan biyokütle gazlaştırılmasında kullanılması ile ilgili soru işaretleri bulunmaktadır. Daha çok petrol rafinerilerinde ve kömürün gazlaştırılmasında kullanılır. Sürüklemeli yataklı gazlaştırıcılar yüksek sıcaklık ve basınçta çalışmaya olanak sağlar. Yüksek sıcaklıklarda çalışma olanağı tar oluşumunu önemli ölçüde engeller (Basu, 2010; Troiano vd., 2016).

2.3.4. Gazlaştırma ile ilgili daha önce yapılmış çalışmalar

Lv ve arkadaşları (2007), O₂+buhar ve havayı gazlaştırma ajanı olarak kullanarak aşağı akışlı gazlaştırıcıda çam kerestesini gazlaştırıp hidrojen zengin gaz ürün elde etmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda O₂+buhar ile gazlaştırma ile elde edilen gaz ürünün H₂ içeriğinin hava ile gazlaştırma ile elde edilen gaz ürünün H₂ içeriğinden daha yüksek olduğunu, ayrıca gazın ısı değerinin yaklaşık iki katına çıktığını gözlemlemişlerdir. Çam kerestesinin hava ile gazlaştırma reaksiyonu sonucunda H₂ verimi 29,70 g H₂/kg biyokütle iken bu değer O₂+buhar ile gazlaştırma reaksiyonu sonucunda 44,13 g H₂/kg biyokütle'ye yükselmiştir.

Lucas ve arkadaşları (2004), yoğunlaştırılmış biyoyakıtın sabit yataklı yukarı akışlı gazlaştırıcıda önceden ısıtılmış yüksek sıcaklıkta hava+buhar ile gazlaştırılması üzerine çalışmalar yapmış, yüksek ısıtma hızından dolayı gaz ürün veriminin arttığını ve katran miktarının azaldığını gözlemlemişlerdir. Sisteme beslenen havanın sıcaklığı arttıkça elde edilen gazın ısı değeri artmıştır.

Guo ve arkadaşları (2014), mısır koçanının gazlaştırma reaksiyonlarını hava ile atmosferik basınç altında gerçekleştirmişlerdir. Reaktör boyunca üniform bir sıcaklık dağılımı elde etmek için deneylerde üç aşamalı hava besleme ünitesi bulunan aşağı akışlı reaktör kullanılmıştır. Eşdeğerlik oranı ve biyokütle besleme hızının gazlaştırma performansı üzerine etkisi araştırılmıştır. 1,8-3,7 eşdeğerlik oranı aralığında gaz karışım

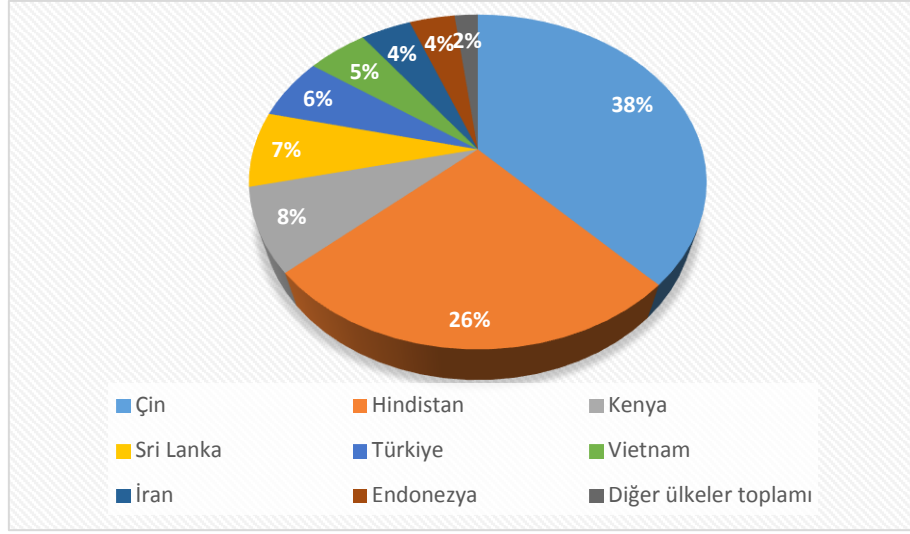
içerisindeki hidrojen oranı önce artmış, ER=0,25 noktasında %12,89 olan maksimum değerine ulaşmış, ardından yanma reaksiyonunun desteklenmesinin bir sonucu olarak azalmaya başlamıştır. Ayrıca biyokütle besleme hızındaki artışın proses sıcaklığını artırdığı belirtilmiştir.

Hosseini ve arkadaşları (2012), biyokütle gazlaştırma ünitesinin termodinamik analizi üzerine çalışmışlardır. Deneysel çalışmalarda biyokütle olarak talaş tozu, gazlaştırma ortamı olarak hava ve/veya buhar kullanılmıştır. Enerji ve ekserji etkinlikleri belirlenmiştir. Biyokütle gazlaştırmasının adiyabatik sıcaklığının gazlaştırma ortamının değişmesiyle önemli ölçüde değiştiğini belirtmişlerdir. Ek olarak, gazlaştırma ortamı olarak hava kullanıldığında enerji etkinliğinin buhar kullanılması durumundan daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir.

2.4. Çay Atığı

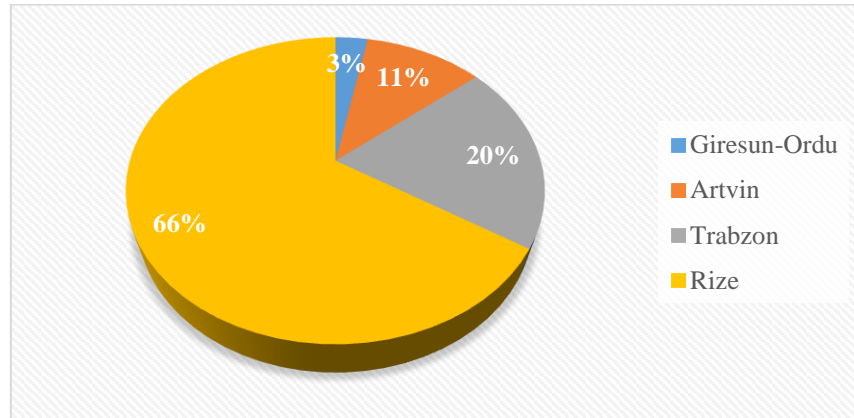
Kuru ve ham çay elektrostatik ayırıcılardan geçirilip elendikten sonra geriye kalan çöp, lif ve toz karışımı çay atığı olarak adlandırılmaktadır. Çay fabrikası atığı özellikle Doğu Karadeniz Bölgesinde üretimi yapılan çay yapraklarının standartlara uymayan hasatı sonucunda çay işleme fabrikalarının temel atık maddesi olarak oldukça büyük miktarlara ulaşmaktadır. Bu oran normal standartlarda %3-5 arasında iken yanlış hasattan dolayı %17-18'e kadar çıkmaktadır (Çağlar, 2004). Doğu Karadeniz Bölgesindeki çay fabrikalarının yıllık çay atığı miktarı 30.000 ton'a ulaşmaktadır (Uzun vd., 2010).

Dünyada toplam çay üretiminin %27,1'ini Çin, %24,4'ünü Hindistan, %8,5'ini Sri Lanka, %8,5'ini Kenya, %5,5'ini Türkiye, %4,7'sini Endonezya, %2,5'ini Japonya ve %18,8'ini diğer üretici ülkeler gerçekleştirmektedir. Türkiye, çay tarım alanlarının genişliği bakımından dünyada 7. sırada, kuru çay üretimi yönünden 5. sırada, yıllık kişi başına tüketim bakımından ise 4. sırada yer almaktadır. Dünyada çay üretimi dağılımı Şekil 2.9'da verilmektedir (Doğu Karadeniz İhracatçılar Birliği, 2013).



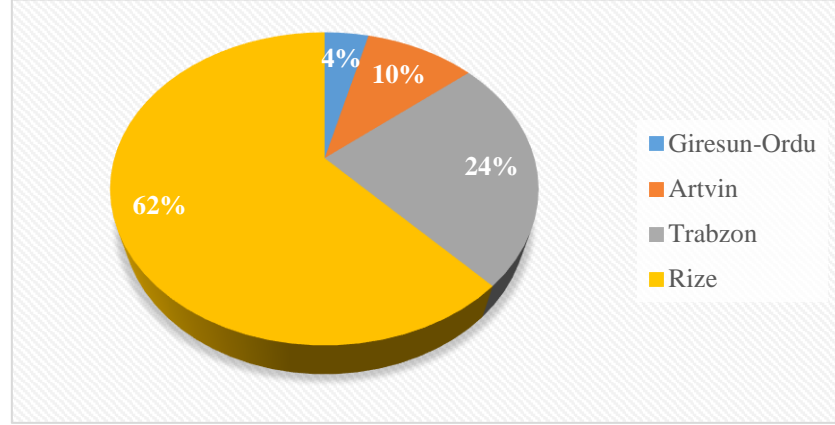
Şekil 2.9. 2010 yılında dünyadaki çay üretimi
Kaynak: Doğu Karadeniz İhracatçılar Birliği, 2013

Çay sektörü ülkemizin en önemli tarımsal ve ekonomik gelir kaynaklarından biridir. Türkiye’de çay üretiminin tamamı TR90 bölgesinde (Trabzon, Ordu, Giresun, Rize, Artvin, Gümüşhane) yapılmaktadır. Bölge içinde çay üretiminin %76’sını Rize karşılarken Trabzon %15’ini, Artvin %6,7’sini, Giresun %2,3’ünü karşılamaktadır. Çay ekim alanlarının %66’sı Rize, %20’si Trabzon, %11’i Artvin, %3’ü ise Giresun ve Ordu illerinde bulunmaktadır. Üretici sayısı açısından bakıldığında toplam üretici sayısının %62’si Rize, %24’ü Trabzon, %10’u Artvin ve %4’ü de Giresun ve Ordu illerinde bulunmaktadır. Çay ekim alanlarının ve üretici sayılarının bölge illerine göre dağılımları sırası ile Şekil 2.10 ve Şekil 2.11’de verilmektedir.



Şekil 2.10. Çay ekim alanlarının bölge illerine göre dağılımı
Kaynak: Doğu Karadeniz İhracatçılar Birliği, 2013

Şekil 2.10’da çay ekim alanlarının büyük çoğunluğunun Rize bölgesinde olduğu görülmektedir.



Şekil 2.11. Üretici sayısının bölge illerine göre dağılımı
Kaynak: Doğu Karadeniz İhracatçılar Birliği, 2013

Şekil 2.11’e bakıldığında çay üreticisi sayısı bakımından Rize’nin diğer şehirlerden önde olduğu görülmektedir.

Doğu Karadeniz Bölgesinin iki temel tarımsal ürününden biri olan çayın üretimi 47’si kamuya (ÇAYKUR) ve 312’si özel sektöre ait olmak üzere toplam 359 üretim fabrikası tarafından gerçekleştirilmektedir. ÇAYKUR Türkiye’de üretilen kuru çayın %65’ini sağlarken %35’i özel sektör tarafından üretilmektedir. 2007-2011 yılları arasında üretilen çay miktarları Çizelge 2.1’de verilmektedir.

Çizelge 2.1. 2007-2011 yılları arasında kuru ve yaş çay üretim miktarları

	Çay ekim alanı (Dekar)	Yaş çay üretimi (Ton)	Kuru çay üretimi* (Ton)
2007	765.808	1.145.321	121.694
2008	758.257	1.100.257	123.804
2009	758.513	1.103.340	111.594
2010	758.641	1.305.566	106.355
2011	758.895	1.231.141	116.357

*ÇAYKUR tarafından üretilen çay miktarıdır.

Kaynak: Doğu Karadeniz İhracatçılar Birliği, 2013

Kalorifik değeri yüksek olan çay atığı, biyokütle kaynağı olarak büyük bir potansiyele sahiptir. Ülkemizde ay atıkları gübre olarak kullanılmakta, doğrudan yakılmakta ya da çürümeye terk edilmekte olup evre kirliliğini, kapladığı geniş alan nedeniyle çalışma düzenini olumsuz etkilemekte ve iyi bir şekilde değerlendirilemedikleri için depolanmalarında sorun çıkmaktadır. Dünya’da çay atıkları; kompost üretilerek, pelet haline dnştrlp yakıt olarak, torfla karıştırılıp gübre olarak ve kafein üretiminde değerlendirilmektedir (MNE evre, 2014).

2.4.1. ay atığı ile ilgili daha önce yapılmış alışmalar

Demirbaş (2002), biyokütleden piroliz-gazlaştırma ile H₂ eldesi üzerine katalizörün etkisini incelemiştir. Pamuk kozası kabuğu, zeytin kavuzu ve çay fabrikası atığı biyokütlelerinin 500, 650, 700 ve 750°C sıcaklıklarında direk ve katalitik pirolizini gerçekleştirmiştir. alışmalar, paslanmaz elik silindirik reaktörde K₂CO₃, Na₂CO₃ ve ZnCl₂ katalizörleri kullanılarak yapılmıştır. ay fabrikası atığının gaz ürün veriminin sıcaklık artışıyla birlikte arttığını gözlemlemiş, en yüksek gaz ürün verimini 750°C’de %43,7 olarak belirlemiştir.

ağlar (2004), fabrika çay atığını K₂CO₃, Na₂CO₃, ZnCl₂ katalizörleri varlığında 550, 650, 700, 750°C sıcaklıklarda paslanmaz çelikten yapılmış bir borusal reaktörde katalitik pirolize tabi tutmuş, katalizörlerin sıvı ürün verimi üzerine etkisini incelemiştir. K₂CO₃ ve Na₂CO₃ kullanılarak yapılan çalışmalarda sıvı ürün veriminin azaldığını gözlemlemiştir. ZnCl₂ kullanıldığında sıvı ürün miktarında çok az bir artış gözlemlemiştir.

Tiftik ve arkadaşları (2006), çay fabrikası atığının pirolizi üzerine sıcaklık (300-900°C) ve ısıtma hızının (10, 50, 90°C/dk) etkisini incelemişlerdir. Sonuçta sıcaklık değişiminin katı, sıvı ve gaz ürün değişimini önemli ölçüde etkilediğini, ısıtma hızının değişiminin ürün verimini çok fazla etkilemediğini gözlemlemişlerdir. Sıvı rn veriminin 550°C’den sonra azaldığını, gaz ürün veriminin ve içerisindeki hidrojen miktarının sıcaklıkla beraber sürekli arttığını belirtmişlerdir. Gaz rn verimini 900°C sıcaklıkta ve 60 dk piroliz süresinde %27,8; bu koşullarda gaz ürünün içerisindeki hidrojen ve metan miktarlarını ise sırasıyla %28,1 ve %8,3 olarak belirlemişlerdir.

Uzun ve arkadaşları (2010), çay atığını piroliz işlemine tabi tutmuş, sıvı ürün ve katı ürün fraksiyonlarının karakterizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Sıcaklık (400-700°C), ısıtma hızı (5-700°C/dk) ve N₂ gazı akış hızı (200-800 cm³/dk) parametrelerinin ürün verimine etkisini incelemişlerdir. En yüksek sıvı ürün verimini 500°C sıcaklıkta, 500°C/dk ısıtma hızında ve 200 cm³/dk N₂ akış hızında %30,4 olarak belirlemişlerdir.

Mahmood ve arkadaşları (2010), atık çaydan biyoyakıt üretimi için iki aşamalı bir proses uygulamışlardır. Birinci aşamada atık çay Co nanokatalizörü kullanarak 300°C ve atmosferik basınçta gazlaştırılmış; katalitik gazlaştırma sonucunda %60 sıvı ürün, %28 gaz ürün ve %12 katı ürün elde edilmiştir. Elde edilen gaz ürünün bileşimi %53,03 C₂H₄, %37,18 CH₃OH ve %4,59 CH₄ olarak belirlenmiştir. İkinci aşamada gazlaştırma sonucu elde edilen sıvı ürün transesterifikasyon reaksiyonu ile %40,79 etil estere (biyodizel) dönüştürülmüştür. Ayrıca atık çayın üzerinde *Aspergillus niger* bakterilerinin geliştirilmesiyle %57,49 biyoetanol üretilmiştir.

Güllü (2010), çay atığının flaş pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimine Na₂CO₃ ve K₂CO₃ katalizörlerinin etkisini incelemiştir. Elde edilen sıvı ürünün içerisinde en değerli fraksiyonlardan biri olan metanolün verimini artırmak için katalitik flaş piroliz çalışmaları gerçekleştirmiş, katalizörsüz çalışmada %8,65 olan metanol içeriğinin Na₂CO₃ varlığında %10,93'e çıktığını gözlemlemiştir. Na₂CO₃'ün katalitik aktivitesinin K₂CO₃'e göre daha fazla olduğunu belirtmiştir.

Inal ve arkadaşları (2015), çay atığından, yüksek yüzey alanına (>1000 m²/g) sahip gözenekli katı üretmiştir. Elde edilen ürünün ve orijinal biyokütlenin iki farklı sıcaklıkta (15°C ve 30°C) adsorplama kapasiteleri, fenolün sulu ortamdan adsorpsiyonu ile belirleyerek prosesin termodinamik incelemesi gerçekleştirmiştir. Sonuç olarak, kimyasal aktivasyonun, yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip katı madde üretiminde çok önemli bir rol oynadığı, kullanılan K₂CO₃ miktarının ve kimyasal aktivasyon işlemi süresinin gözenek gelişimini etkilediği, karbonizasyon sıcaklığının ve süresinin ise hem yüzey özellikleri hem de ürün verimi üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Mikrodalga ön işlemi ise kimyasal aktivasyon işleminin süresini kısaltarak, zaman ve enerji tasarrufu sağlamıştır. Adsorpsiyon çalışması sonuçlarına göre, üretilen gözenekli katının sulardaki fenolün uzaklaştırılmasında etkin bir adsorbent olarak kullanılabileceği öngörülmüştür.

Li ve arkadaşları (2015), çay atığını atık sulardan uranyumun giderilmesinde adsorban olarak kullanmış; reaksiyon süresi, pH, iyonik kuvvet, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametrelerin giderim üzerine etkisini araştırmıştır. Sonuç olarak en büyük etkiyi pH ve iyonik kuvvetin oluşturduğunu belirlemişlerdir.

Yang ve arkadaşları (2016), yeşil çay atığını Arsenik (III) ve Nikel (II) metalleri sulu çözeltilerden gidermek için adsorban olarak kullanmışlardır. pH ve iyonik kuvvet parametrelerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisini gözlemlemişlerdir. İyonik kuvvet arttıkça adsorplama kapasitesinin arttığını belirlemişlerdir. Arsenik (III) ve Nikel (II)'nin giderim kapasitelerinin sırası ile pH=3 ve pH=7'de maksimuma ulaştığını belirlemişlerdir.

Gupta ve Balomajumder (2015), Cr (IV) ve fenolün atık sulardan aynı anda giderimi için çay atığını adsorban olarak kullanmışlardır. Kesikli reaktörde gerçekleştirilen deneylerin kinetik ve termodinamik analizini gerçekleştirmişlerdir.

Soysa ve arkadaşları (2016), Seylan çay atığını 450, 500, 550 ve 600°C sıcaklıklarda pirolize tabi tutarak sıvı ürün elde etmişlerdir. En yüksek sıvı ürün verimi 500°C'de elde edilmiş olup sıvı ürünün üst ısıl değerini 15,6 MJ/kg olarak belirlemişlerdir.

Dutta ve Baruah (2014), çay işleme fabrikasının enerji ihtiyacının karşılanması için çay çalılarının pilot ölçekte hava ile gazlaştırma çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. %65 gaz etkinliğinde 4,2 MJ/m³ ısıl değere sahip gaz ürün elde edilmiştir. Hava-yakıt oranının gaz ürün dağılımına etkisini incelemişlerdir. En yüksek H₂ içeriğine (hacimce %18) 0,27 hava-yakıt oranında ulaşılmıştır.

Amarasinghe ve arkadaşları (2016), çay fabrikası atıklarından toprak ıslahında kullanılmak üzere çar üretimi için uygun piroliz koşullarını belirlemişlerdir. 300, 350, 400, 450, 500°C sıcaklık ve 15, 30, 45 ve 60 dakika reaksiyon süresi parametrelerinin çar verimine etkisini incelemişlerdir. 450-500°C ve 45-60 dk koşullarında en yüksek çar dönüşümü elde edilmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler, Materyal ve Cihazlar

Kimyasal Maddeler

K_2CO_3	Carlo Erba
Seryum (III) nitrat hekza hidrat	Acros
Nikel (II) nitrat hekza hidrat	Sigma Aldrich
Aluminyum izopropoksit	Sigma Aldrich
Alumina	Fluka
2-propanol	Merck
Diklorometan (DCM)	Merck
Yüksek saflıkta kuru hava	Oksan
Yüksek saflıkta Argon	Oksan
%20 $H_2:N_2$ karışımı	Oksan
HNO_3	Sigma Aldrich

Materyal

Çay atığı	Çaykur
-----------	--------

Kullanılan Cihazlar

Hassas Terazı	Mettler Toledo ME204
pH metre	Sartorius Documenter
Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı	Heidolph MR 3001 K

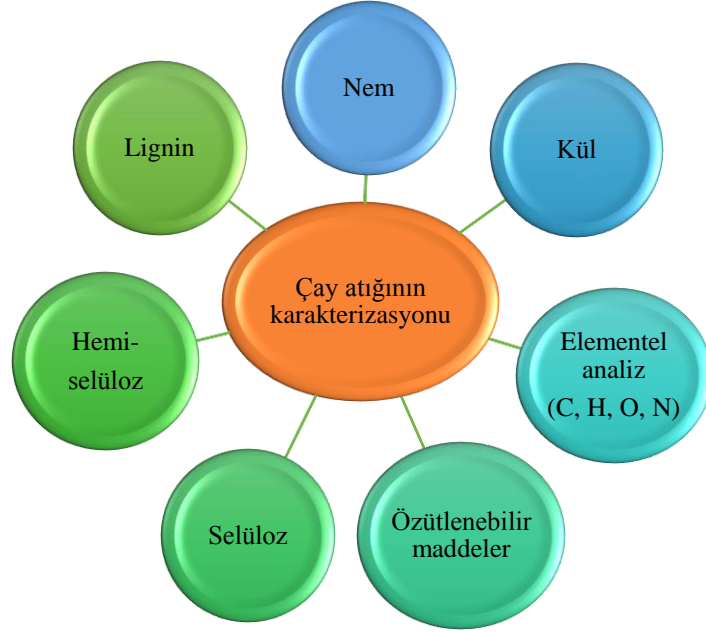
Manyetik karıştırıcı su banyosu	Jeio Tech BW-10H
Etüv	Ecocell
Tüp fırın	Protherm PTF 12/150/450
Buhar Jeneratörü	Malkan 2005 E
XRD	Rigaku Rint 2200
XRF	Rigaku ZSX Primus
BET	Micromeritics ASAP 2020
SEM	Zeiss EVO 50 V
Yukarı Akışlı Borusal Reaktör Ünitesi (850°C, 50 bar)	Hedef Mühendislik
Mikro Gaz Kromatografisi	SRA Instruments T-3000
Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi	Agilent 6890
Termogravimetrik Analiz Cihazı	Netzsch STA 409 PG

3.2. Yöntem

Bu bölümde çay atığının karakterizasyonu ve TGA analizi, katalizörlerin sentezi ve karakterizasyonu, çay atığının K_2CO_3 , Ni/Al_2O_3 ve $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörleri varlığında hava, azot+buhar ve hava+buhar ortamında gazlaştırılması yöntemleri açıklanmaktadır.

3.2.1. Çay atığının karakterizasyonu

Çay atığının kısa analizi aşağıda belirtilen standart yöntemlere göre gerçekleştirilerek kompozisyonu belirlenmiştir (Li vd., 2004). Uygulanan yöntemler Şekil 3.1'de verilmektedir.



Şekil 3.1. Çay atığının karakterizasyonu

3.2.1.1. Elementel analiz

Çay atığının kütlece elementel bileşimi (C, H, N ve O) elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir.

3.2.1.2. Nem tayini

Çay atığının nem içeriği volümetrik nem tayin cihazı ile belirlenmiştir (Helrich, 1990).

3.2.1.3. Kül tayini

Krozeler 600°C'deki kül fırınında 24 saat tutulduktan sonra sabit tartıma getirilmiştir. 105°C'deki etüvde bir gece kurutulan numuneden 3 gram tartılarak kül fırınında 24 saat yakma işlemi gerçekleştirilmiş, sabit tartıma getirildikten sonra hammaddenin kül içeriği Eşitlik (3.1) ile hesaplanmıştır (TS 2131 ISO928).

$$\text{Kül miktarı} = \frac{C-A}{B-A} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada; A boş krozenin kütlesi, B kroze ve numunenin kütlesi, C yakma işleminden sonra kroze ve numunenin kütlesidir.

3.2.1.4. *Özütlenebilir maddelerin analizi*

Kurutulmuş çay atığı (G_0) hacimce 2:1 oranında benzen/etanol karışımı ile sabit sıcaklıkta 3 saat Soxhlet aparatı ile özütlenmiştir. Çeker ocakta çözücü uzaklaştırıldıktan sonra 105°C 'deki etüvde sabit tartıma getirilmiştir. Ardından özüt desikatörde oda sıcaklığına soğutularak tartılmıştır (G_1). Çay atığının kütlece özütlenebilir madde yüzdesi Eşitlik (3.2) ile hesaplanmıştır:

$$W_1 = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \times 100 \quad (3.2)$$

3.2.1.5. *Hemiselüloz miktarının belirlenmesi*

Özütlenebilir madde analizinden elde edilen artıktan yaklaşık 1 gram lignin analizi için ayrıldıktan sonra kalan miktar bir balona alınarak üzerine 150 mL NaOH çözeltisi (20 g/L) eklenmiş ve karışım 3,5 saat sabit sıcaklıkta kaynatılmıştır. Soğutulduktan sonra Na^+ iyonu kalmayana kadar (pH=7 olana kadar) saf su ile yıkanmıştır. Etüvde sabit tartıma getirildikten sonra desikatörde oda sıcaklığına soğutularak tartılmıştır (G_2). Çay atığının hemiselüloz yüzdesi Eşitlik (3.3) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$W_2 = \frac{G_1 - G_2}{G_0} \times 100 \quad (3.3)$$

3.2.1.6. *Lignin miktarının belirlenmesi*

1 g numune sabit tartıma getirildikten sonra desikatörde oda sıcaklığına soğutularak tartılmıştır (G_3). Tartılan numune behere alınarak üzerine 30 mL %72'lik H_2SO_4 yavaş yavaş eklenmiştir. Karışım 24 saat buzdolabında bekletilmiştir. Ardından bir balona alınarak 300 mL saf su ile seyreltildikten sonra 1 saat kaynatılmıştır. Soğutularak SO_4^{2-} iyonu kalmayana kadar (pH=7 olana kadar) saf su ile yıkanmıştır. Etüvde sabit tartıma getirildikten sonra desikatörde oda sıcaklığına getirilerek tartılmıştır (G_4). Çay atığının kütlece lignin yüzdesi Eşitlik (3.4) ile hesaplanmıştır.

$$W_3 = \frac{G_4(1 - W_1)}{G_3} \times 100 \quad (3.4)$$

3.2.1.7. Selüloz miktarının belirlenmesi

Kütlece selüloz yüzdesi Eşitlik (3.5) ile hesaplanmıştır.

$$W_4 = 100 - (W_1 + W_2 + W_3 + \text{kül}) \quad (3.5)$$

3.2.2. Çay atığının TGA analizi

Hava ortamında kurutulmuş çay atığındaki kütle kaybı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Netzsch STA 409 PG model TGA cihazı ile belirlenmiştir. TGA ölçümleri çay atığının 5°C/dk ısıtma hızı ile N₂ atmosferinde 900 °C sıcaklığa kadar ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Katalizör sentezi

Bu bölümde Ni/Al₂O₃ (emdirme yöntemi ile) ve Ni-CeO₂/Al₂O₃ (birlikte emdirme ve sol-jel yöntemleri ile) katalizörlerinin sentez yöntemleri verilmektedir.

3.2.3.1. Ni/Al₂O₃ katalizörünün sentezi

Ni/Al₂O₃ katalizörü emdirme yöntemi ile sentezlenmiştir ve Ni yükleme miktarı kütlece %10-30 aralığında değişmektedir.

3.2.3.1.1. Emdirme yöntemi

Nikel (II) nitrat hekza hidrat tuzu 1:5 katalizör:su oranı (a/a) ile saf suda çözülmüş, bu çözeltiye γ -Al₂O₃ destek materyali eklenerek 70°C'deki manyetik karıştırıcılı su banyosunda 3 saat boyunca emdirilmiştir. Numune 105°C'deki etüvde bir gece kurutulduktan sonra parçacık boyutu küçültülerek tüp fırında 550°C'de 2°C/dk ısıtma hızı ile 3 saat süresince 300 mL/dk hava akışı altında kalsine edilmiştir.

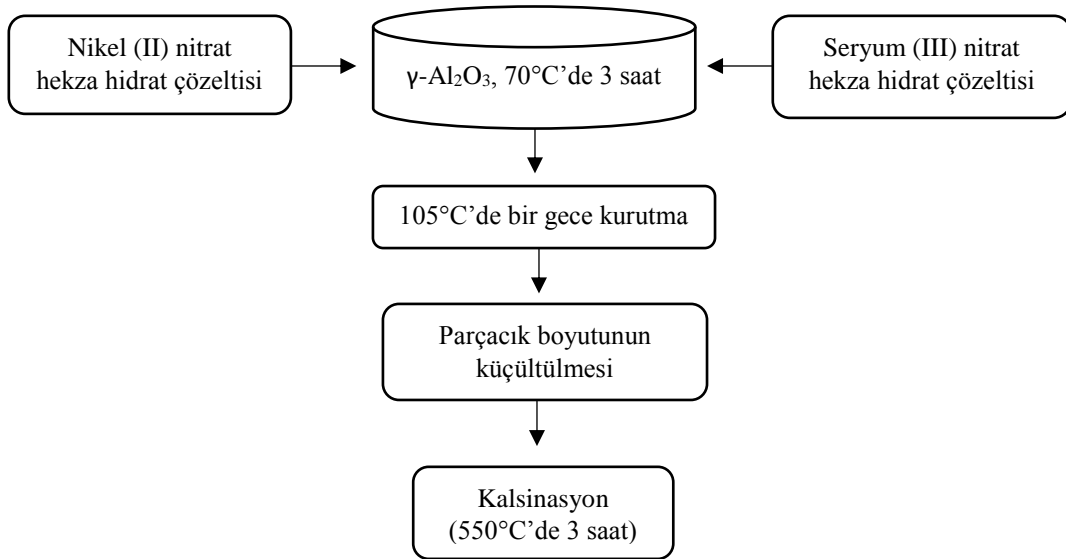
3.2.3.2. Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün sentezi

CeO₂ yükleme miktarının katalizörün aktivitesine etkisini gözlemlemek için Ni/Al₂O₃ katalizörüne farklı oranlarda CeO₂ yüklenmiştir. Öncelikle %30 Ni içeren Ni/Al₂O₃ katalizörüne %10 oranında CeO₂ yüklenmiştir. Daha sonra Ni yükleme oranı kütlece %10'da sabit tutulmuş olup CeO₂ yüzdesi kütlece %10-40 aralığında değiştirilmiştir. Sentez yönteminin Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün aktivitesine etkisini

gözlemlenmek için katalizör birlikte emdirme ve sol-jel olmak üzere iki farklı yöntemle sentezlenmiştir.

3.2.3.2.1. Birlikte emdirme yöntemi

Nikel (II) nitrat hekza hidrat ve Seryum (III) nitrat hekza hidrat tuzları 1:5 katalizör:su oranı (a/a) ile saf suda çözülmüş, bu karışıma γ - Al_2O_3 destek materyali eklenerek $70^\circ C$ 'deki manyetik karıştırıcılı su banyosunda 3 saat boyunca karıştırılmıştır. Elde edilen katalizör $105^\circ C$ 'deki etüvde bir gece kurutulduktan sonra parçacık boyutu küçültülerek tüp fırında $550^\circ C$ 'de $2^\circ C/dk$ ısıtma hızı ile 3 saat süresince $300 mL/dk$ hava akışı altında kalsine edilmiştir. Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün birlikte emdirme yöntemi ile sentez basamakları Şekil 3.2'de gösterilmektedir.

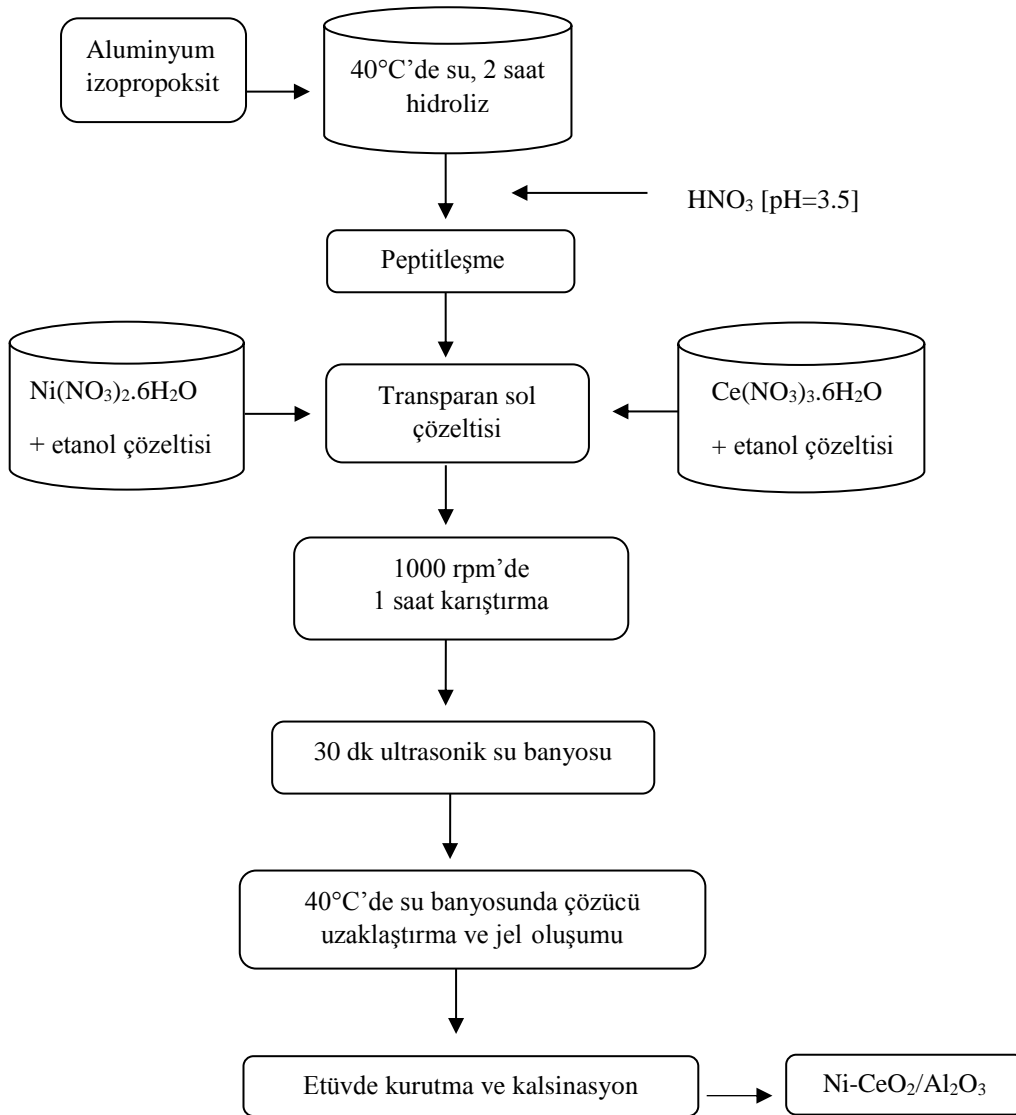


Şekil 3.2. Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün birlikte emdirme yöntemi ile sentez basamakları

3.2.3.2.2. Sol-jel yöntemi

Aluminyum izopropoksit (AIP) [OCH (CH₃)₂]₃ $40^\circ C$ 'de H₂O/AIP=100 molar oranında 1000 rpm hızı ile 2 saat boyunca karıştırılarak hidrolize edilmiştir. Elde edilen çözeltilere kütlece %5'lik HNO₃ eklenmesiyle peptitleşme işlemi gerçekleştirilerek, pH 3,5'a düşürülmüştür. Ardından belirli miktarlarda nikel (II) nitrat hekzahidrat ve seryum (III) nitrat hekzahidrat tuzları minimum miktarda yüksek saflıkta etanol içerisinde ayrı ayrı çözümlenerek çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltiler AIP'den elde edilen sol çözeltilisine

damla damla eklenmiş ve 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra karışım 30 dakika ultrasonik su banyosunda tutulmuştur. Ardından 40°C'deki su banyosunda 24 saat bekletilerek çözücüsü uzaklaştırılmış ve 105°C'deki etüvde bir gece kurutulmuştur. Partikül boyutu küçültülerek tüp fırında 600°C'de 2°C/dk ısıtma hızı ile 6 saat süresince 300 mL/dk hava akışı altında kalsine edilmiştir. Şekil 3.3'te Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün sol-jel yöntemi ile sentez basamakları gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün sol-jel yöntemi ile sentez basamakları

3.2.4. Katalizörlerin karakterizasyonu

Sentezlenen katalizörler XRD, XRF, SEM, BET ve TGA teknikleri ile karakterize edilmiştir.

3.2.4.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Kalsine edilen katalizörlerin ısı işlem altındaki davranışı Netzsch STA 409 PG model TGA cihazı ile belirlenmiştir. TGA ölçümleri katalizörlerin 5°C/dk ısıtma hızı ile N₂ atmosferinde 900 °C sıcaklığa kadar ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.4.2. X-ışınları difraktometresi (XRD)

XRD analizleri Rigaku Rint 2200 X-Işınları difraktometresi cihazı ile 40 kV voltaj ve 30 mA akım ile 0,02° tarama açısında ve 4°/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Çekimlerde X-ışını kaynağı olarak Cu-K_α kullanılmış olup 2θ = 15-85° arasında çekim yapılmıştır.

Katalizörlerin ortalama partikül boyutları Debye Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

$$D = \frac{(0,9) \times \lambda}{d \cos(\theta)} \quad (3.6)$$

Burada; D partikül boyutunu (nm), λ X-ışınının dalga boyunu (Cu-K_α için 0,154 nm), θ pikin yansıma açısını, d ise 2θ derecede pikin genişliğini (FWHM, rad) göstermektedir.

3.2.4.3. X-ışınları floresans spektroskopisi (XRF)

Katalizörlerin kütleli bileşimi Rigaku ZSX model XRF cihazı ile belirlenmiştir.

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

Yüzey alanı analizleri ise azot adsorpsiyonu ile Micromeritics ASAP 2020 model analizörde gerçekleştirilmiştir. BET analizleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında yaptırılmıştır. Örnekler ölçüm öncesi 300°C'de gaz uzaklaştırma işlemine tabi tutulup yüzey alanı sonuçları BET yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

3.2.4.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Katalizörlerin yüzey morfolojileri Zeiss EVO 50 VP model taramalı elektron mikroskobu ile 20 kV'da incelenmiştir.

3.3. Katalizörlerin Aktivitelerinin Belirlenmesi

Sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri çay atığından hidrojen zengin gaz ürün elde etmek amacıyla gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonlarında belirlenmiştir. Gazlaştırma reaksiyonlarında sentezlenen katalizörlerin yanısıra K_2CO_3 kullanılmış olup aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Deneyler hava, azot+buhar ve hava+buhar ortamında olmak üzere üç farklı şekilde gerçekleştirilmiş olup gaz ürün verimi ve gaz ürün karışımının H_2 içeriği artırılmaya çalışılmıştır. Deneyler iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. Eşdeğer oran (hava-yakıt oranı) hesabı

Hava ortamında gazlaştırma reaksiyonlarında en önemli tasarım parametrelerinden biri hava-yakıt oranıdır. Eşdeğer oran sisteme beslenen gerçek hava-yakıt oranının sitokiyometrik hava-yakıt oranına oranı olarak tanımlanmaktadır. Gazlaştırma prosesinde eşdeğer hava/yakıt oranı 1'den küçük olmalıdır. Eşdeğer oran Eşitlik (3.7) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Eşdeğer oran } (\emptyset) = \frac{\text{Gerçek hava-yakıt oranı}}{\text{Sitokiyometrik hava-yakıt oranı}} \quad (3.7)$$

Sitokiyometrik hava-yakıt oranı, tam yanmanın gerçekleşebilmesi için birim miktarda biyokütle başına sisteme gönderilmesi gereken hava miktarıdır.

Tam yanma için gereken sitokiyometrik hava miktarı Eşitlik (3.8) kullanılarak hesaplanmıştır (Basu, 2010).

$$\text{Hava miktarı} = (0,1153 \times C) + \left[(0,3434) \times \left(H - \frac{O}{8} \right) \right] + (0,0434 \times S) \text{ kg/kg kuru biyokütle} \quad (3.8)$$

3.3.2. Çay atığının K₂CO₃ katalizörü varlığında hava ortamında gazlaştırılması

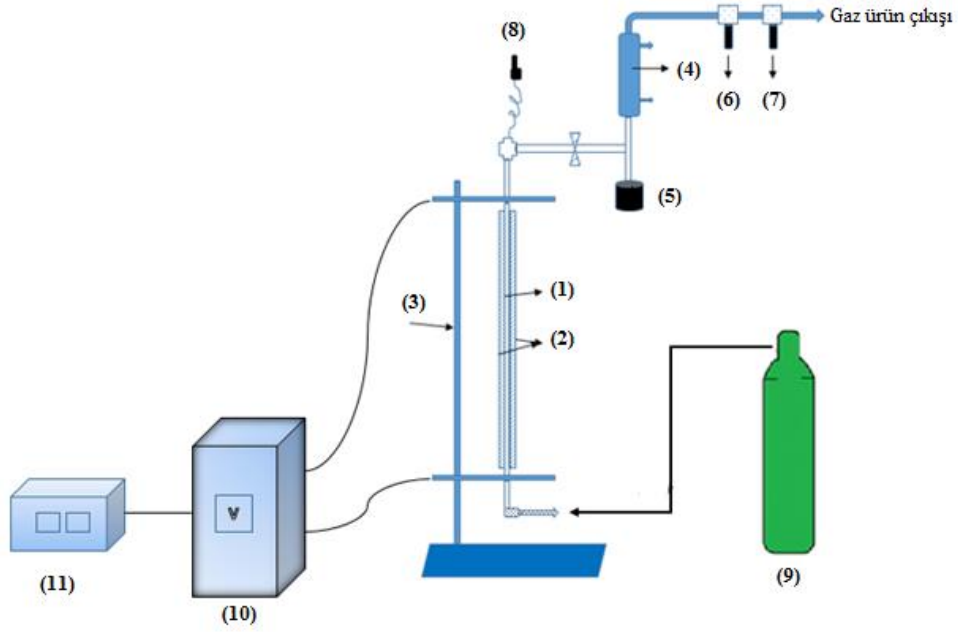
Sentezlenen katalizörlerin aktivitelerinin çay atığının hava ve hava+buhar ortamında gazlaştırılması reaksiyonunda belirlenmesinden önce K₂CO₃ ile hava ortamında parametrik çalışma gerçekleştirilerek en yüksek H₂ verimi için uygun koşullar belirlenmiştir. Parametreler Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1. K₂CO₃ katalizörü ile yapılan parametrik çalışma koşulları

Reaksiyon parametreleri	
Sıcaklık (°C)	450, 650, 850
Reaksiyon süresi (dk)	10, 15, 20
Katalizör oranı (%) (katalizör:biyokütle)	0, 10, 20, 30, 40, 60

Hava ortamında gazlaştırma deneylerinin gerçekleştirildiği borusal reaktör ünitesi Şekil 3.4’de verilmektedir.

Borusal reaktör sistemi 90 cm yüksekliğinde ve 1 cm iç çapında Inconel malzemeden imal edilmiş silindirik reaktör, gaz-sıvı ayırıcı, kontrolör ve elektrikli güç kaynağından oluşmaktadır. Reaktör elektrikli güç kaynağı ile 4 dakika içerisinde maksimum 850°C’ye ısınmaktadır. Sistem 50 bar’a kadar dayanıklıdır. Borusal reaktör seramik yalıtkan silindir içerisine yerleştirilmektedir. Sistemin sıcaklığı reaktörün içerisine yerleştirilen K tipi ısı çifti ile ölçülmektedir. Sistemde partikül (pamuk) ve nem tutucu (silika) olmak üzere iki adet filtre bulunmaktadır. Hava sisteme reaktörün altından beslenmekte, akış hızı akış ölçer ile kontrol edilmektedir. Sisteme bağlı olan bir buhar jeneratörü ile buhar sağlanmaktadır. Hava ve buharın akışları iğne vana ve kontrol vanası düzeneği ile kontrol edilmektedir.



Şekil 3.4. Borusal reaktör ünitesinin şematik gösterimi; 1-borusal reaktör, 2-yalıtım silindiri, 3-stand, 4-gaz-sıvı ayırıcı, 5-sıvı ürün haznesi, 6-partikül tutucu filtre, 7-nem tutucu filtre, 8-ısıl çift, 9-kuru hava tüpü, 10-güç kaynağı, 11-kontrolör

Reaktörün alt kısmına 316 paslanmaz çelik malzemeden üretilmiş filtre yerleştirildikten sonra 3 g biyokütle istenen miktarda katalizör ile karıştırılarak reaktöre yerleştirilmiştir. Daha sonra sürüklenmeyi engellemek için üst kısma da aynı şekilde filtre yerleştirilmiştir. Sistemin tüm bağlantıları yapıldıktan sonra kontrolöre istenen reaksiyon sıcaklığı (450, 650 ve 850°C) ve reaksiyon süresi (15 dakika) parametreleri girilmiş, başlangıçtan itibaren sisteme 3 L/sa akış hızı ile hava vermeye başlanmıştır. Hava+buhar gazlaştırma reaksiyonlarında buhar jeneratöründen çıkan buhar yoğunlaşmayı engellemek için ön ısıtıcı ile 150°C'ye ısıtılarak 1,2 L/sa akış hızı ile sisteme gönderilmiştir. Hava ve buharın sisteme aynı anda gönderilmesi için iğne vana ve kontrol vanası düzeneği kullanılmıştır. 15 dakika sonunda hava ve güç kaynağı kapatılarak reaksiyon tamamlanmıştır.

Reaksiyon sonucu oluşan ürünler hava ile sürüklenerek gaz-sıvı ayırıcıda ayrılmış olup gaz ürün partikül ve nem tutucu iki filtreden geçerek, gaz ürün toplama aparatında toplanmıştır. Ardından mikro gaz kromatografi cihazı ile analiz edilerek kompozisyonu (molce bağıl oran) belirlenmiştir. Gaz-sıvı ayırıcının alt kısmından alınan sıvı ürünün kompozisyonu gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) cihazı ile

belirlenmiştir. Reaktörde kalan katı ürün ise diklorometan (DCM) ile yıkanarak alınmıştır.

K_2CO_3 ile yapılan parametrik çalışma sonucunda en yüksek H_2 verimi için belirlenen uygun koşullar sabit tutularak diğer katalizörlerin aktiviteleri belirlenmiştir.

3.3.3. Çay atığının Ni/Al₂O₃ ve Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörleri varlığında hava ve hava+buhar ortamında gazlaştırılması

Sentezlenen Ni/Al₂O₃ ve Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörlerinin aktivite çalışmaları hava, azot+buhar ve hava+buhar ortamında borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deneyler K_2CO_3 varlığında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda belirlenmiş en uygun koşullar olan 15 dk reaksiyon süresi ve %20 katalizör oranı sabit tutularak 650 ve 850°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Aktivite testlerinden önce katalizörler 300 mL/dk H_2/N_2 (hacimce %20 H_2) akışı altında 800°C sıcaklıkta 30 dk süresince indirgenmiştir.

3.3.3.1. Hava ortamında gazlaştırma

Çay atığı Ni/Al₂O₃ ve Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörleri varlığında hava ortamında gazlaştırılmıştır. Hava ile gazlaştırma reaksiyonunda indirgemenin katalizörün aktivitesine etkisini gözlemlemek için deneylerde kalsine edilmiş ve indirgenmiş katalizör kullanılarak aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Sıcaklık (650 ve 850°C), hava akış hızı (2, 3 ve 4 L/sa), CeO₂ yükleme oranı (%0-40) parametrelerinin gaz ürün verimi ve kompozisyonuna etkisi araştırılmıştır.

3.3.3.2. Azot+buhar ortamında gazlaştırma

Çay atığı K_2CO_3 katalizörü kullanılarak 850°C'de azot+buhar ortamında 1,2 L/sa buhar ve 3 L/sa azot akış hızları ile gazlaştırılmıştır.

3.3.3.3. Hava+buhar ortamında gazlaştırma

Çay atığı, K_2CO_3 ve hava ile gazlaştırma reaksiyonunda en yüksek H_2 verimine ulaşılan Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak hava+buhar ortamında 850°C sıcaklık, 3 L/sa hava ve 1,2 L/sa buhar akış hızları ile gazlaştırılmıştır. Hava+buhar karışımı ile gazlaştırma reaksiyonunda indirgemenin katalizörün aktivitesine etkisini gözlemlemek

için deneylerde kalsine edilmiş ve indirgenmiş katalizör kullanılarak aktiviteleri karşılaştırılmıştır.

Gazlaştırma reaksiyonları sonucunda elde edilen gaz ürünlerin kompozisyonu μ -GC (Mikro Gaz Kromatografisi) cihazı ile belirlenmiştir. Sıvı ürünlerin analizi ise gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler ile Eşitlik (3.9)-(3.12) kullanılarak H_2 , CH_4 , CO ve CO_2 verimleri (kuru bazda) hesaplanmıştır.

$$H_2 \text{ verimi} = \frac{\text{Üründeki } H_2 \text{ mol sayısı}}{\text{kg çay atığı}} \quad (3.9)$$

$$CH_4 \text{ verimi} = \frac{\text{Üründeki } CH_4 \text{ mol sayısı}}{\text{kg çay atığı}} \quad (3.10)$$

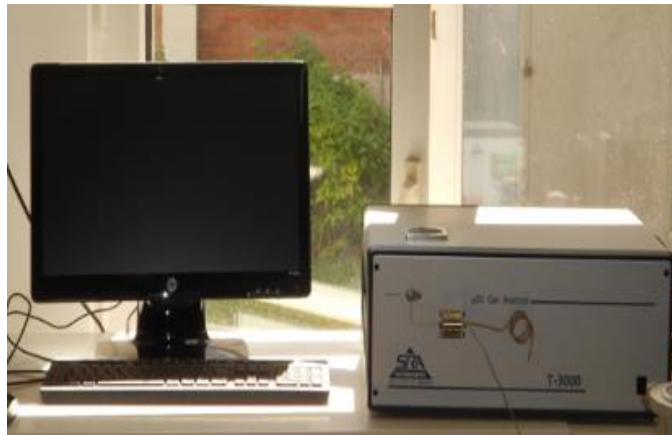
$$CO \text{ verimi} = \frac{\text{Üründeki } CO \text{ mol sayısı}}{\text{kg çay atığı}} \quad (3.11)$$

$$CO_2 \text{ verimi} = \frac{\text{Üründeki } CO_2 \text{ mol sayısı}}{\text{kg çay atığı}} \quad (3.12)$$

3.3.4. Ürünlerin analizi

3.3.4.1. Gaz ürün analizi

Gaz ürünlerin analizi SRA Instruments marka T-3000 model Mikro Gaz Kromatografisi (Şekil 3.5) cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Mikro Gaz Kromatografisi

Cihaz MS5A (Molar sieves 5Å) ve PPQ (Polar Plot Q) model olmak üzere iki kolondan oluşmaktadır. Gazın analizi için ısı iletkenlik dedektörü (TCD) bulunmaktadır. Kalibrasyon standart gaz karışımı ile yapılmaktadır. Taşıyıcı gaz olarak Helyum ve Argon kullanılmaktadır. Cihaz Soprane yazılımı ile kontrol edilmektedir. µGC cihazının çalışma koşulları Çizelge 3.2’de verilmektedir.

Çizelge 3.2. µGC analiz koşulları

Kolon	MS5A	PPQ
Enjeksiyon Sıcaklığı, °C	90	90
Kolon Sıcaklığı, °C	90	70
Kolon Basıncı, psi	28	30
Enjeksiyon Süresi, ms	0	20
Analiz Süresi, s	180	180
Taşıyıcı gaz	Ar	He
Tanımlanan gazlar	H ₂ , CH ₄ , CO	CO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈

En iyi koşullarda elde edilen gaz ürünlerin alt ve üst ısı iletkenlik değerleri, kompozisyonlarına bağlı olarak hesaplanmıştır (Waldheim ve Nilsson, 2001).

3.3.4.2. Katı ürün analizi

Gazlaştırma reaksiyonu sonucunda elde edilen katı ürünler DCM ile yıkanarak toplanmış, filtre edilerek 105°C’deki etüvde kurutulmuştur. Ardından XRD tekniği kullanılarak karakterize edilmiştir.

3.3.4.3. Sıvı ürün analizi

Çay atığının gazlaştırılması ile elde edilen sıvı ürünlerin analizi HP 6890 gaz kromatografisi kütle spektrometresi cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak Helyum kullanılmaktadır. Sıvı ürün bileşiminin tanımlanmasında Agilent HP-5ms kolon (30 m x 0,32 mm ID x 0,25 mm film kalınlığı) kullanılmıştır. GC-MS arayüz sıcaklığı ve kütle spektrometre sıcaklığı 250°C’de tutulmuştur. Enjekte edilen sıvı ürün miktarı 1

μL 'dir. Kolon sıcaklığı başlangıçta 3 dakika boyunca 40°C 'de tutulmuş, ardından $5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile 300°C 'ye çıkılarak 8 dakika tutulmuştur.

GC-MS'in analiz koşulları Çizelge 3.3'de verilmektedir.

Çizelge 3.3. GC-MS analiz koşulları

Cihaz	HP 6890 Gaz Kromatografisi/HP 5973 Kütle Spektrometresi
Kolon	HP-5ms (30 m x 0,32 mm ID x 0,25 mm film kalınlığı)
Dedektör	HP 5973 Kütle dedektörü
Taşıyıcı gaz	Helyum
Taşıyıcı gaz akış hızı (mL/dk)	1
Enjeksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	280
Dedektör sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	280
Kolon sıcaklık programı	40°C -3 dk, $5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ile 300°C - 8 dk
Enjeksiyon hacmi (μL)	1
Kütle aralığı (m/z)	35-450

4. SONUÇLAR

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmaların sonuçları verilmektedir.

4.1. Çay Atığının Kompozisyonunun Belirlenmesi

Çay atığının kısa analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Çay atığının kısa analiz sonuçları (% a/a)

Kısa Analiz	(%)	Literatür değerleri	Kaynak
Nem	4,00	2,60-7,26	Tian vd., 2016 Nagaraja vd., 2013
Kül	4,13	1,50-4,40	Demirbaş, 2004 Yağmur, 2008
Hemiselüloz	35,23	18,90-41,30	Çağlar, 2001 Yağmur, 2008
Selüloz	22,42	17,50-33,20	Yağmur, 2008 Demirbaş, 2004
Lignin	32,04	25,68-43,50	Uzun vd., 2010 Demirbaş, 2004
Ekstraktifler^a	6,18	4,60-13,97	Çağlar, 2001 Nagaraja vd., 2013

^aBenzen-Etanol çözeltisi ile ekstre edilmiştir.

Çay atığının kompozisyonunun literatür değerleri ile uyumlu olduğu Çizelge 4.1’de görülmektedir.

Çay atığının elementel analiz sonuçları Çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Çay atığının elementel analiz sonuçları

Elementel	(% a/a)
C	46,40
H	5,32
N	4,14
O	44,14

Çay atığı kütlece %46,40 C, %5,32 H, %44,14 O, %4,14 N içermektedir. Bu değerler kullanılarak 1 mol karbon için hidrojen, oksijen ve azotun molar oranları alınarak çay atığının moleküler formülü hesaplanmıştır.

$$C = \frac{46,40}{12,011} = 3,8631 \text{ mol } C$$

$$H = \frac{5,32}{1,008} = 5,2778 \text{ mol } H$$

$$O = \frac{44,14}{15,999} = 2,7589 \text{ mol } O$$

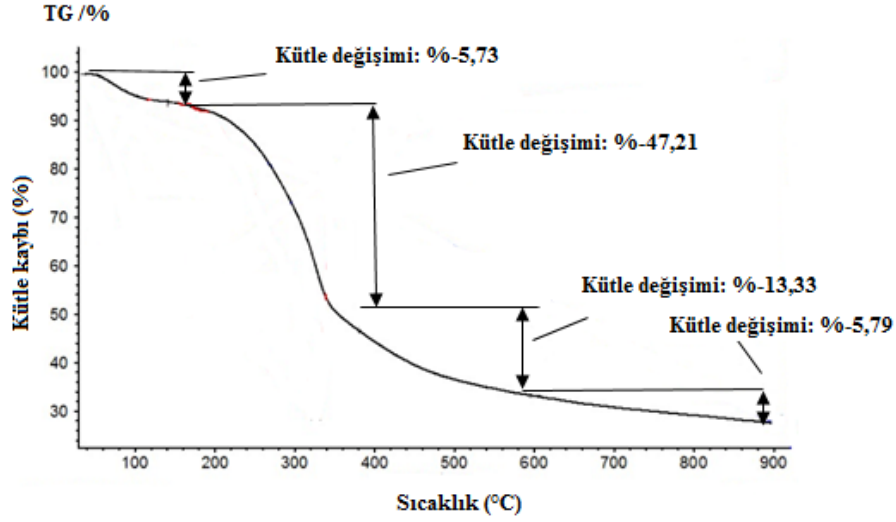
$$N = \frac{4,14}{14,007} = 0,2956 \text{ mol } N$$

Çay atığının moleküler formülü;

$(CH_{1,37}O_{0,71}N_{0,08})_n$ olarak belirlenmiştir.

4.2. Çay Atığının TGA Analizi Sonucu

Çay atığının TGA analiz sonucu Şekil 4.1’de verilmektedir.



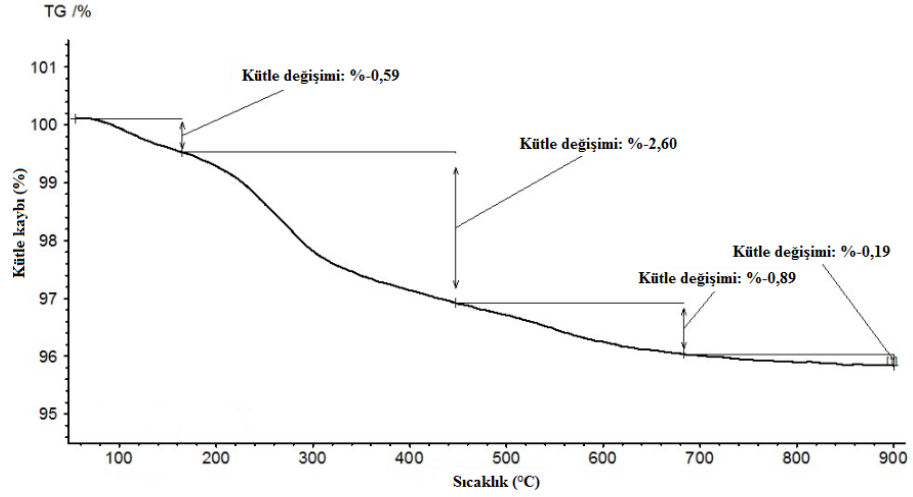
Şekil 4.1. Çay atığının TGA grafiği

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi kütle kaybının büyük bir kısmı 150 ve 400°C arasında görülmektedir. Çay atığının bileşimindeki organik maddeler 600°C’ye kadar hızlı bir şekilde dönüşmekte, 600°C’den sonra ortamda dönüşmeyen madde miktarı azalmakta ve buna bağlı olarak kütlede önemli bir değişim görülmemektedir. Sabit kalan katı kısım dönüşmeyen karbon ve inorganik maddelerden oluşmaktadır.

4.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu

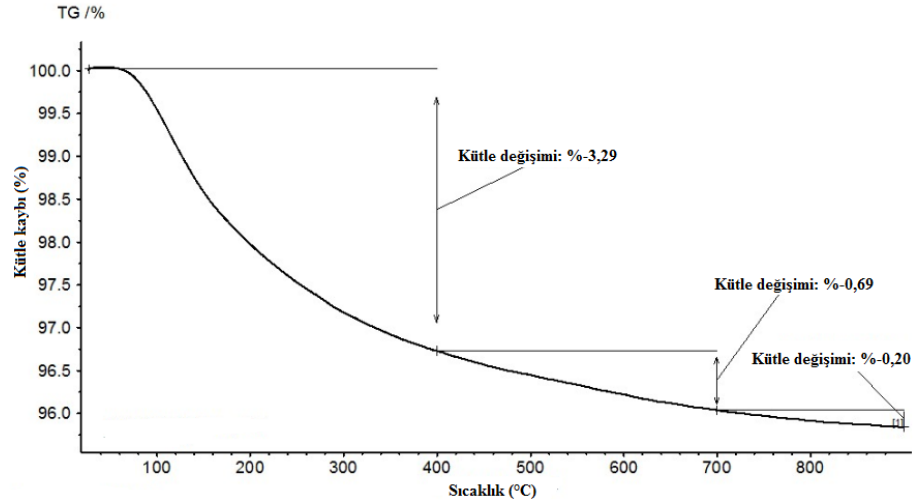
4.3.1. TGA sonuçları

Katalizörlerin TGA analiz sonuçları sentez yöntemine bağlı olarak Şekil 4.2-4.4’te verilmektedir.



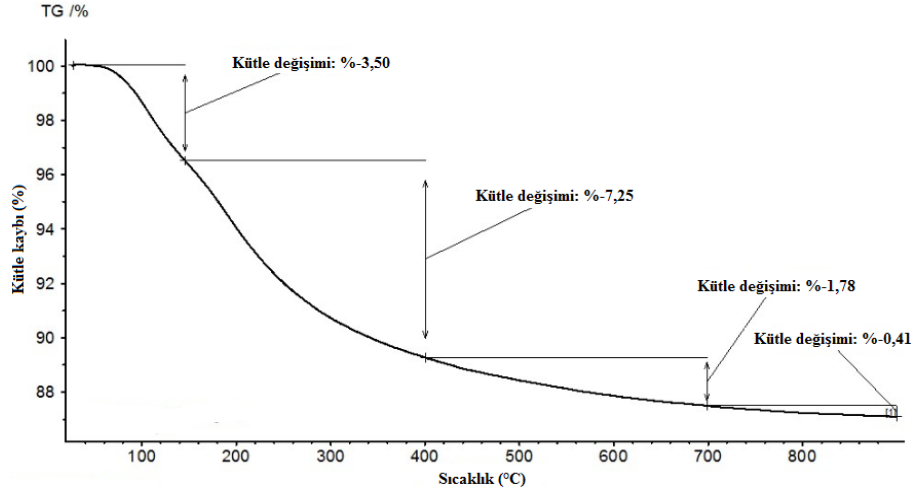
Şekil 4.2. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/Al_2O_3 katalizörünün TGA grafiği

Şekil 4.2'deki TGA grafiğine bakıldığında kütle kaybının 450°C civarına kadar gözlemlendiği, katalizörün kalsinasyon sıcaklığı olan 550°C'den sonra ihmal edilebilecek düzeyde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörünün TGA grafiği

Şekil 4.3'te birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörde 550°C'den sonra kütle kaybının düşük seviyede olduğu görülmektedir. 550°C'de kalsine edilen katalizörün kalsinasyon sıcaklığının uygun olduğu belirlenmiştir.

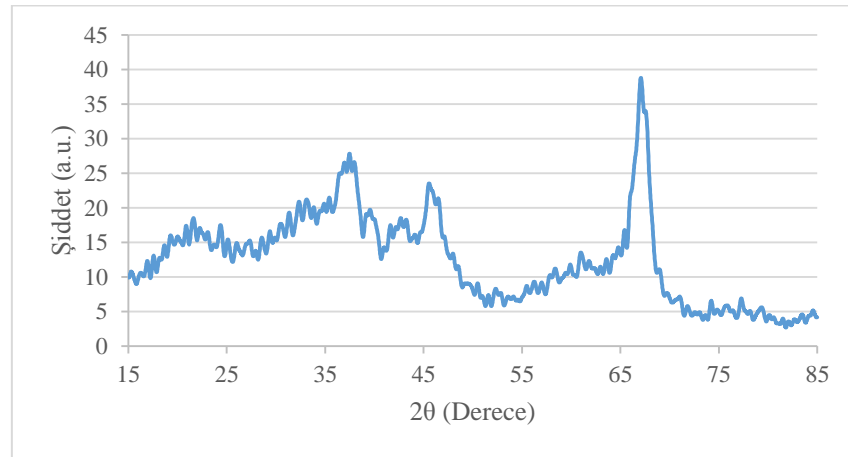


Şekil 4.4. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün TGA grafiği

Şekil 4.4'e bakıldığında sol-jel yöntemi ile sentezlenen katalizörün kütle kaybının 600°C civarına kadar devam ettiği, 600°C'den sonra ihmal edilecek düzeye geldiği görülmektedir. 600°C'de kalsine edilen katalizörün kalsinasyon sıcaklığının TGA grafiği ile örtüştüğü görülmektedir. Katalizörlerdeki kütle kaybının sebebi nem ve kalsinasyon sırasında tam olarak uzaklaşmayan nitrat bileşenleridir.

4.3.2. XRD sonuçları

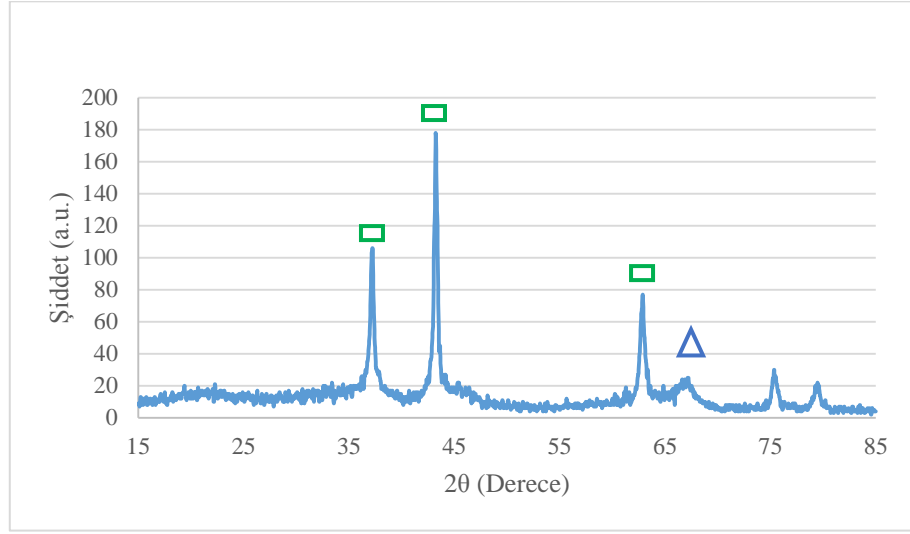
γ -Al₂O₃ destek materyaline ait XRD kırınım deseni Şekil 4.5'te, Ni/Al₂O₃ ve Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörlerine ait XRD kırınım desenleri sentez yöntemine bağlı olarak Şekil 4.6-4.8'de verilmektedir.



Şekil 4.5. γ -Al₂O₃'e ait XRD kırınım deseni

Şekil 4.5'te verilen γ - Al_2O_3 'nın XRD kırınım deseni incelendiğinde Al_2O_3 pikleri $2\theta=37,66$; $45,62$ ve $67,2^\circ$ 'de görülmektedir.

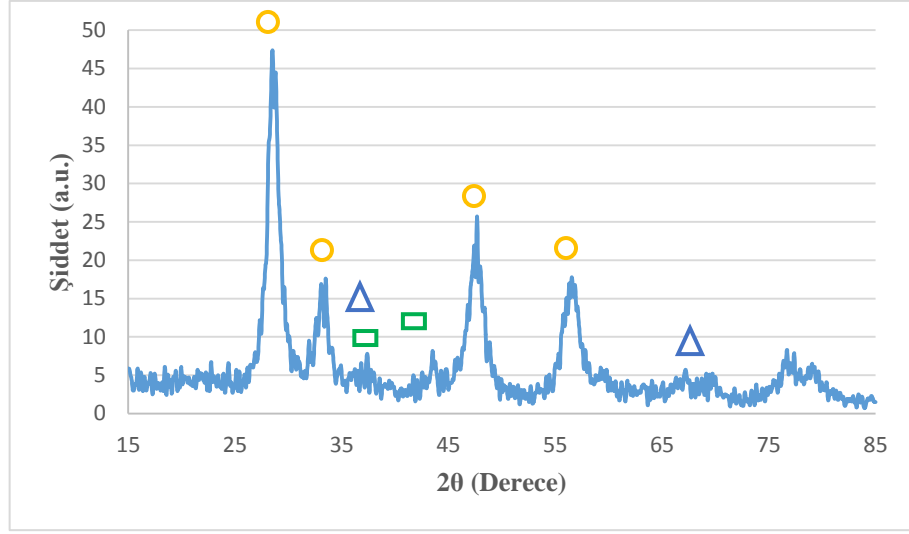
Kalsine edilmiş katalizörlerin XRD kırınım desenlerine bakıldığında (Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8) NiO karakteristik pikleri $2\theta=37^\circ$, 43° ve $62,5^\circ$ 'de, CeO_2 karakteristik pikleri $2\theta =28,6^\circ$, $33,1^\circ$, $47,4^\circ$ ve $56,3^\circ$ 'de, γ - Al_2O_3 karakteristik pikleri ise $2\theta =37,5^\circ$, 46° ve $66,7^\circ$ 'de görülmektedir.



Şekil 4.6. Emdirme yöntemi ile sentezlenen $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün XRD kırınım deseni

(\square : Kübik NiO, \circ : Kübik CeO_2 , \triangle : γ - Al_2O_3)

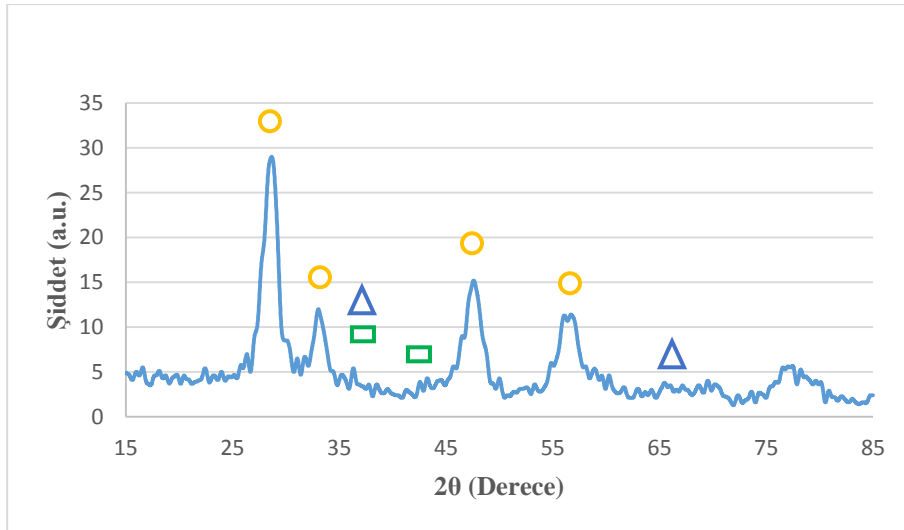
Şekil 4.6'da görülen $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün XRD kırınım desenine bakıldığında NiO ve Al_2O_3 pik şiddetlerinin yüksek olduğu görülmektedir. Al_2O_3 destek materyalinin üzerine NiO yüklenmesi ile Al_2O_3 piklerinin şiddeti azalmıştır.



Şekil 4.7. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün XRD kırınım deseni

(□ : Kübik NiO, ○ : Kübik CeO₂, △ : γ-Al₂O₃)

Şekil 4.7’de verilen birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün XRD kırınım desenine bakıldığında CeO₂ eklenmesiyle NiO ve Al₂O₃ piklerinin şiddetlerinde azalma gözlenmektedir. CeO₂’nin eklenmesi NiO’in CeO₂/Al₂O₃ destek materyali içerisindeki dağılımını artırmakta, bunun sonucu olarak da pik şiddeti azalmaktadır (Lu ve Guo, 2013).



Şekil 4.8. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün XRD kırınım deseni

(□ : Kübik NiO, ○ : Kübik CeO₂, △ : γ-Al₂O₃)

Şekil 4.8’de görülen sol-jel yöntemi ile sentezlenen katalizörün birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizöre göre daha geniş ve şiddeti düşük NiO piklerine sahip olduğu, NiO’in destek materyali içerisinde daha iyi dağılım gösterdiği belirlenmiştir (Lu ve Guo, 2013).

Yöntem kısmında verilen Eşitlik (3.6) kullanılarak hesaplanan ortalama partikül boyutu değerleri Çizelge 4.3’de verilmektedir.

Çizelge 4.3. Farklı yöntem ve CeO₂ yükleme oranları ile sentezlenen katalizörlerin ortalama partikül boyutları

Sentez yöntemi	Katalizör	Yükleme miktarı (%)	Ortalama partikül boyutları (nm)
Destek materyali	Al ₂ O ₃	-	1,92
Emdirme	Ni/Al ₂ O ₃	10/90	5,44
		20/80	3,12
		30/70	4,36
Birlikte emdirme	Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	10/10/80	5,89
		10/20/70	2,16
		10/30/60	2,26
		10/40/50	1,76
Sol-jel	Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	10/10/80	2,95
		10/20/70	2,70
		10/30/60	1,61
		10/40/50	2,55

Çizelge 4.3’te destek materyalinin ve farklı yöntemlerle hazırlanmış katalizörlerin ortalama partikül boyutları görülmektedir. En yüksek H₂ verimi 2,55 nm partikül boyutuna sahip sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 CeO₂ içeren Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak elde edilmiştir.

4.3.3. XRF sonuçları

Al₂O₃ destek materyali üzerine farklı oranlarda Ni ve CeO₂ (% a/a) yüklemek için Ni ve CeO₂ üzerinden hesaplamalar yapılmış olup, XRF sonuçları NiO cinsinden verilmiştir. Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/Al₂O₃ ve birlikte emdirme ve sol-jel

yöntemleri ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörlerine ait XRF sonuçları sentez yöntemine göre Çizelge 4.4 ve 4.5'te verilmektedir.

Çizelge 4.4. *Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/Al₂O₃ ve birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörlerine ait XRF sonuçları*

Katalizör	Yüklenmek istenen miktarlar	NiO (%a/a)	CeO ₂ (%a/a)	Al ₂ O ₃ (%a/a)	Diğer (%a/a)
Ni/Al ₂ O ₃	10/90	13,36	-	85,77	0,87
	20/80	25,22	-	74,07	0,71
	30/70	35,34	-	62,45	2,21
Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	10/10/80	13,44	10,41	75,45	0,70
	10/20/70	12,07	17,70	69,82	0,41
	10/30/60	13,18	29,78	56,40	0,64
	10/40/50	12,99	40,42	45,89	0,70

Çizelge 4.4'e bakıldığında sentezlenen Ni/Al₂O₃ ve Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörlerinin NiO ve CeO₂ içeriklerinin yüklenmek istenen değerlere yakın olduğu görülmektedir. Hesaplamalar metalik Ni üzerinden yapılmış olup sonuçlarda Ni yükleme oranının yüklenmek istenen değerden fazla olması Ni'in NiO formunda olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.5. *Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörlerine ait XRF sonuçları*

Katalizör	Yüklenmek istenen miktarlar	NiO (%a/a)	CeO ₂ (%a/a)	Al ₂ O ₃ (%a/a)	Diğer (%a/a)
Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	10/10/80	11,98	11,89	75,46	0,67
	10/20/70	11,85	20,71	66,22	1,22
	10/30/60	11,98	29,94	56,75	1,33
	10/40/50	12,01	41,55	45,91	0,53

Çizelge 4.5'te görüldüğü gibi sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörlerinin NiO ve CeO₂ içeriklerinin yüklenmek istenen değerlere yakın olduğu görülmüştür. Katalizörlerin sentezinde kullanılan prekürsörlerin safsızlıklarından dolayı yükleme miktarlarında ihmal edilebilir düzeyde sapmalar gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.6'da sentezlenen katalizörlerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek boyutu verilmektedir.

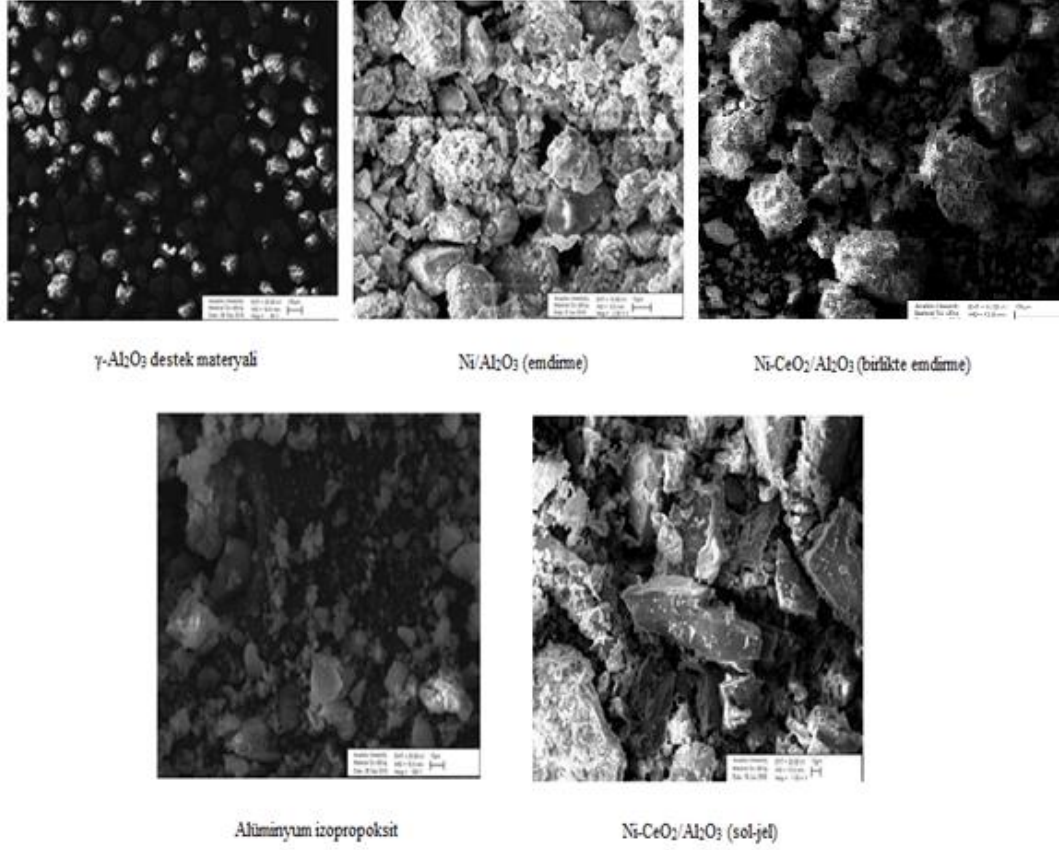
Çizelge 4.6. Katalizörlerin yüzey özellikleri

Katalizör	Sentez Yöntemi	Yükleme Oranı (%)	BET Yüzey Alanı (m²/g)	Gözenek Hacmi (cm³/g)	Gözenek Boyutu (Å)
Ni/Al ₂ O ₃	Emdirme	30/70	105,5837	0,1538	58,2596
Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Birlikte emdirme	10/40/50	103,0656	0,1803	69,9732
Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Sol-Jel	10/40/50	142,2096	0,1482	41,6720

Çizelge 4.6'da emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/Al₂O₃ katalizörünün yüzey alanı 105,5837 m²/g iken birlikte emdirme ve sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörlerinin yüzey alanlarının sırası ile 103,0656 ve 142,2096 m²/g olduğu görülmektedir. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün yüzey alanında azalma görülmektedir. Bu azalma emdirme yönteminde Ce metalinin γ -Al₂O₃ destek materyalinin gözenekleri arasına dolması ile açıklanabilir (Valentini, 2004). Birlikte emdirme yöntemi ile düşük yüzey alanına sahip fakat gözenek hacmi ve boyutu yüksek katalizör elde edilmiştir. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün yüzey alanı Ni/Al₂O₃ katalizörünün yüzey alanından yüksektir.

4.3.4. SEM görüntüleri

γ - Al_2O_3 destek materyali, Alüminyum izopropoksit ve sentezlenen $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Ni-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.9’da verilmektedir.



Şekil 4.9. Farklı yöntemlerle sentezlenen $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{Ni-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerine ait SEM görüntüleri

Şekil 4.9’deki SEM görüntüleri incelendiğinde Ni ve CeO_2 ’in destek materyalleri üzerine yüklendiği görülmektedir. Al_2O_3 destek materyali üzerine Ni’in yanısıra CeO_2 yüklendiğinde partiküller daha iyi dağılım göstermiştir. İki farklı yöntemle sentezlenen katalizörlerin yüzey morfolojilerinin prekürsörlerin morfolojileri ile benzerlik gösterdiği görülmektedir.

4.4. Aktivite Testi Sonuçları

Bu bölümde K_2CO_3 ve sentezlenen Ni/Al_2O_3 ve $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörlerinin çay atığının hava, azot+buhar ve hava+buhar ortamında gazlaştırılması reaksiyonundaki aktivite testlerinin sonuçları verilmektedir.

4.4.1. Eşdeğer oran (hava/yakıt oranı) sonuçları

Yöntem kısmında verilen Eşitlik (3.8) ile çay atığının elementel analiz sonuçlarından yararlanılarak sitokiyometrik hava miktarı;

$$(0,1153 \times 46,40) + [(0,3434) \times (5,32 - \frac{44,14}{8})] = 5,28 \text{ kg/kg kuru biyokütle}$$

olarak hesaplanmıştır.

Sisteme 2, 3 ve 4 L/sa akış hızlarında gönderilen hava ve deneysel çalışmalarda kullanılan 3 g çay atığı için eşdeğer oran hesaplama sonuçları Çizelge 4.7'de verilmektedir.

Çizelge 4.7. Eşdeğer oran hesaplama sonuçları

Hava akış hızı (L/sa)	Sitokiyometrik hava-yakıt oranı	Biyokütle miktarı (g)	Gerçek hava-yakıt oranı	Eşdeğer oran (Ø)
2	5,28	3	0,67	0,13
3	5,28	3	1	0,19
4	5,28	3	1,33	0,25

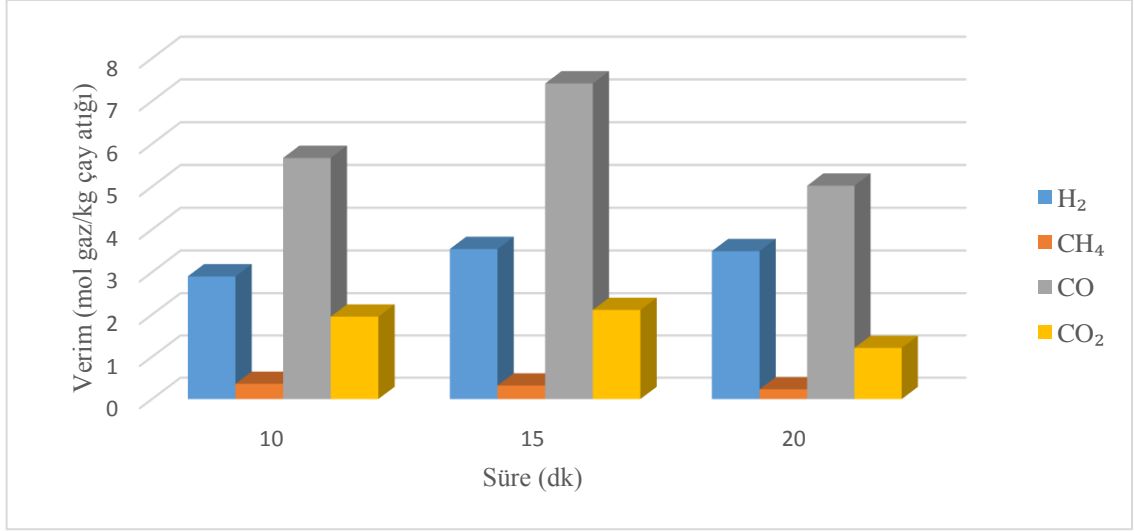
Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi eşdeğer oran 0,13-0,25 aralığında değişmektedir. Ara değer olan 0,19 eşdeğer orana göre deneysel çalışmalarda 3 L/sa hava akış hızı sabit tutulmuştur.

4.4.2. Çay atığının K_2CO_3 varlığında gazlaştırma sonuçları

Çay atığının hava ile gazlaştırma reaksiyonları K_2CO_3 varlığında gerçekleştirilmiş olup reaksiyon süresi, katalizör oranı ve sıcaklık parametrelerinin gaz ürün dağılımına etkisi incelenmiştir.

4.4.2.1. Reaksiyon süresinin etkisi

Reaksiyon süresinin etkisini belirlemek için çay atığı 850°C, %20 K₂CO₃ oranı ve 3 L/sa hava akış hızı sabit tutularak 10, 15 ve 20 dk süresince gazlaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.10'da verilmektedir.

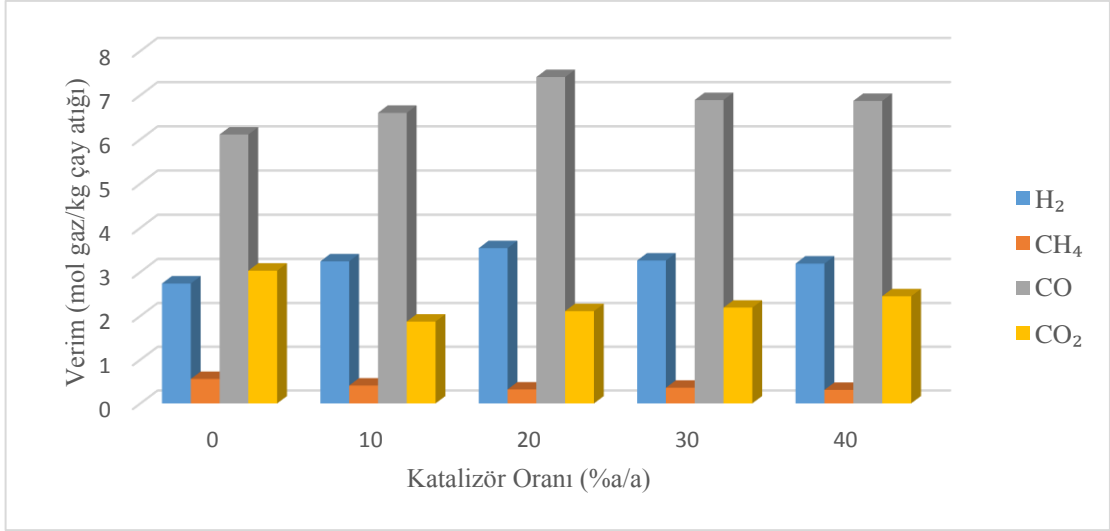


Şekil 4.10. Reaksiyon süresinin gaz ürün dağılımına etkisi (Sıcaklık: 850°C, katalizör: %20 K₂CO₃, hava akış hızı: 3 L/sa)

Şekil 4.10'da görüldüğü gibi 10 dk reaksiyon süresinde 2,9 mol H₂/kg çay atığı H₂ verimi elde edilirken en yüksek H₂ verimine 15 dk reaksiyon süresinde 3,54 mol H₂/kg çay atığı olarak ulaşılmıştır. Reaksiyon süresi 20 dk'ya çıkarıldığında H₂ veriminde önemli bir değişme görülmemektedir. Bu sonuca bağlı olarak daha sonraki deneylerde 15 dakika reaksiyon süresi sabit tutulmuştur.

4.4.2.2. Katalizör oranının etkisi

Katalizör oranının etkisini incelemek için çay atığı 850°C'de kütlece (%0, 10, 20, 30, 40) K₂CO₃ varlığında, 3 L/sa hava akışı altında 15 dakika süresince gazlaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.11'de gösterilmektedir.

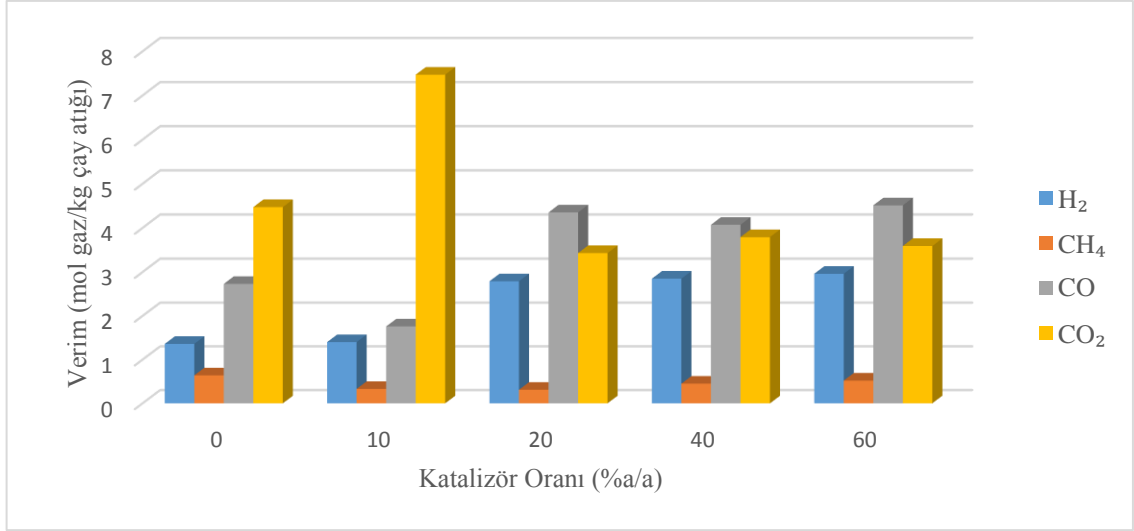


Şekil 4.11. K_2CO_3 oranının gaz ürün dağılımına etkisi (Sıcaklık: $850^\circ C$, süre: 15 dk, hava akış hızı: 3 L/sa)

Katalizör oranı 0'dan 40'a çıkarıldığında H_2 verimi (kuru bazda) 2,74'ten 3,19 mol H_2 /kg çay atığı'na yükselmiştir. En yüksek değere %20 katalizör oranında 3,54 mol H_2 /kg çay atığı olarak ulaşılmıştır. Katalizör oranı arttırıldığında H_2 verimi az miktarda düşmeye başlamıştır. En yüksek H_2 verimini veren katalizör oranı %20 olarak belirlenmiş olup daha sonraki deneylerde de bu oran sabit tutulmuştur.

CH_4 verimi katalizör miktarının artırılmasıyla az miktarda düşüş göstermiş, daha sonra sabit kalmıştır.

Düşük sıcaklıkta katalizörün etkisini gözlemleyebilmek, katalizör ile gazlaştırma sıcaklığını düşürerek sisteme verilmesi gereken enerji miktarını azaltmak için $650^\circ C$ sıcaklıkta (%0, 10, 20, 40 ve 60) K_2CO_3 oranının etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.12'de verilmektedir.

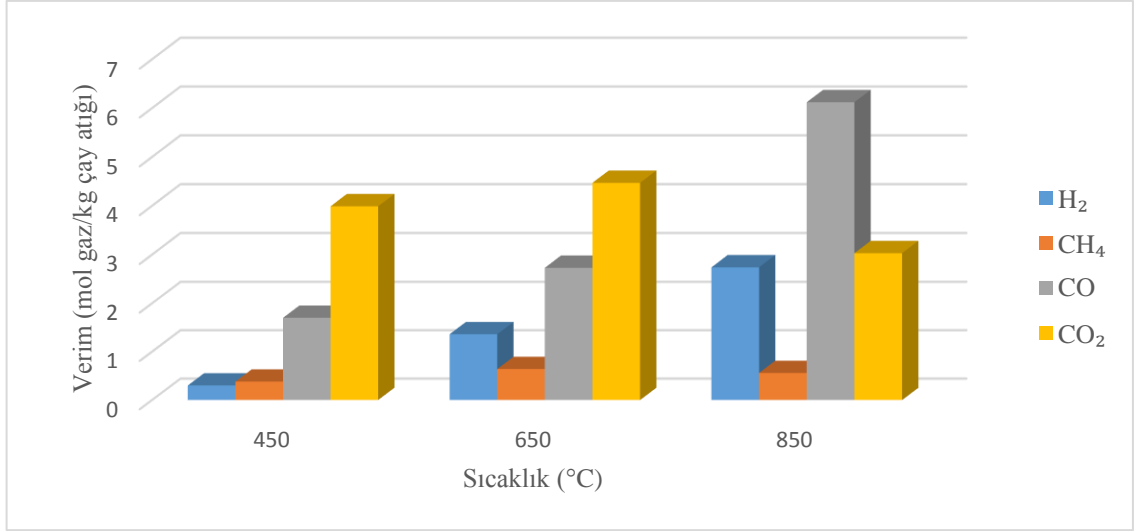


Şekil 4.12. *Düşük sıcaklıkta K₂CO₃ oranının gaz ürün dağılımına etkisi*
(Sıcaklık: 650°C, süre: 15 dk, hava akış hızı: 3 L/sa)

Şekil 4.12’de görüldüğü gibi katalizör oranı 0’dan %60’a artarken H₂ verimi de artmaktadır. %60 katalizör oranında 2,96 mol H₂/kg çay atığı olarak en yüksek değere ulaşmaktadır. %10 katalizör oranında 1,40 mol H₂/kg çay atığı olan H₂ verimi katalizör oranı %20’ye çıkarıldığında yaklaşık %100 artış göstererek 2,79 mol H₂/kg çay atığı’na yükselmektedir. Bu orandan sonra H₂ veriminde önemli bir artış gözlenmemektedir. 850°C’de katalizörsüz ortamda 2,74 mol H₂/kg çay atığı olarak ulaşılan H₂ verimine 650°C’de %20 K₂CO₃ oranı ile 2,79 H₂/kg çay atığı olarak ulaşılmıştır. Katalizör kullanılarak gazlaştırma işlemi daha düşük sıcaklıkta (650°C) gerçekleştirilmiştir.

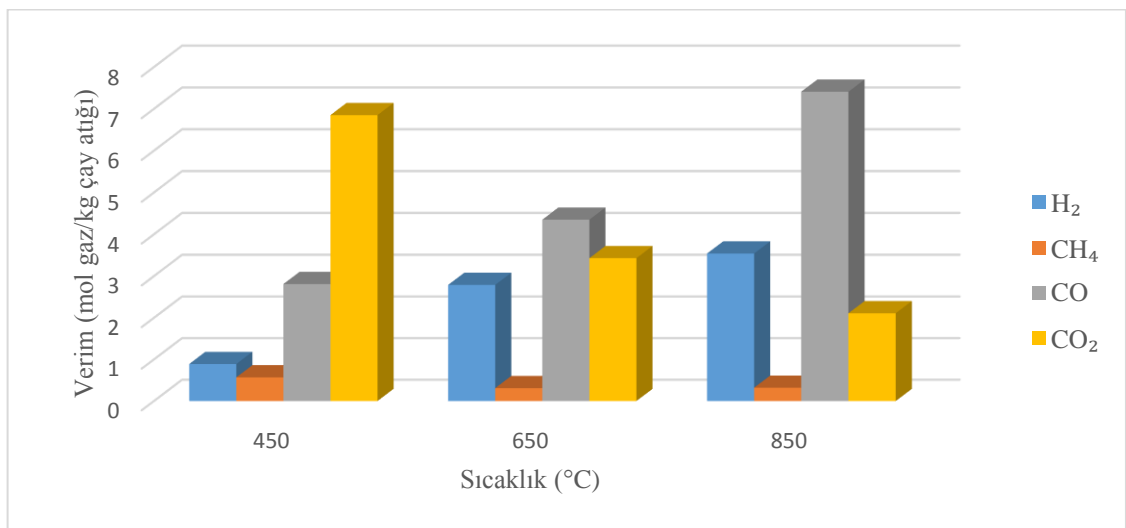
4.4.2.3. Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın etkisini belirlemek için çay atığı 450, 650 ve 850°C’de katalizörsüz ortamda ve %20 K₂CO₃ oranında, 3 L/sa hava akış hızı ile 15 dk sabit reaksiyon süresince gazlaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’te verilmektedir.



Şekil 4.13. Katalizörsüz ortamda sıcaklığın gaz ürün dağılımına etkisi (Süre: 15 dk, hava akış hızı: 3 L/sa)

Şekil 4.13'te görüldüğü gibi H₂ ve CO verimi sıcaklıkla önemli ölçüde artmaktadır. 450°C'de H₂ verimi 0,3 mol H₂/kg çay atığı iken, sıcaklık 850°C'ye çıkarıldığında verim 8 kat artarak 2,74 mol H₂/kg çay atığı değerine ulaşmıştır. Katalizörsüz ortamda 450°C'de CO verimi 1,7 mol CO/kg çay atığı iken 850°C'de bu değer 6,12 mol CO/kg çay atığı'na ulaşmış, CO₂ verimi 3,99 mol CO₂/kg çay atığı'ndan 3,03 mol CO₂/kg çay atığı'na az miktarda düşüş göstermiştir.



Şekil 4.14. %20 K₂CO₃ varlığında sıcaklığın gaz ürün dağılımına etkisi (Süre: 15 dk, hava akış hızı: 3 L/sa)

Şekil 4.14'e bakıldığında ortama %20 oranında K_2CO_3 eklendiğinde $850^\circ C$ 'de H_2 veriminin 3,54 mol H_2/kg çay atığı olarak elde edildiği görülmektedir. Sıcaklık ve katalizör oranındaki artış CH_4 verimini azaltmıştır. Sıcaklık artışı ile birlikte ortama katalizör eklenmesi CO verimini yaklaşık 3 kat artırarak 2,81'den 7,41 mol CO/kg çay atığı'na çıkarmış, CO_2 verimini 6,85'ten 2,11 mol CO_2 /kg çay atığı'na düşürmüştür.

4.4.3. Sentezlenen katalizörlerin aktivite testi sonuçları

4.4.3.1. Hava ortamında gerçekleştirilen gazlaştırma sonuçları

Sentezlenen katalizörlerin aktivitesi sıcaklık, CeO_2 yükleme oranı ve sentez yönteminin gaz ürün dağılımına etkisini incelemek için %20 katalizör oranı, 15 dk reaksiyon süresi ve 3 L/sa hava akış hızı sabit tutularak 650 ve $850^\circ C$ 'de test edilmiştir. Elde edilen gaz ürünün μGC ile analizinden molce bağıl oran olarak elde edilen sonuçlar ve ölçülen gaz hacimleri Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.8. *Ni/Al₂O₃ ve Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörleri kullanılarak 650°C’de, 3 L/sa hava akış hızı ile 15 dk gerçekleştirilen hava ile gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen gaz ürün hacmi ve µGC analiz sonuçları*

Sentez yöntemi	Yükleme oranı	Bağıl oran (molce %)								Gaz Hacmi (mL)
		H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	
Emdirme		Katalizör: Ni/Al₂O₃								
	10/90	16,83	3,97	25,80	51,76	0,45	0,71	0,29	0,19	1435
	20/80	21,23	6,05	30,07	41,49	0,35	0,54	0,15	0,08	1175
	30/70	21,32	6,94	36,79	33,97	0,31	0,46	0,13	0,06	1395
Birlikte emdirme		Katalizör: Ni-CeO₂/Al₂O₃								
	10/10/80	21,81	4,57	28,50	43,93	0,36	0,59	0,16	0,10	1230
	10/20/70	19,82	3,67	26,39	48,77	0,37	0,63	0,24	0,14	1375
	10/30/60	19,18	4,09	25,49	49,89	0,35	0,61	0,23	0,16	1585
	10/40/50	21,31	5,00	38,06	34,79	0,26	0,42	0,11	0,05	1625
Sol-Jel		Katalizör: Ni-CeO₂/Al₂O₃								
	10/10/80	21,78	5,71	37,23	34,36	0,28	0,45	0,12	0,06	1535
	10/20/70	22,26	7,00	36,9	32,77	0,31	0,57	0,15	0,05	1600
	10/30/60	22,25	4,08	38,09	34,61	0,27	0,49	0,16	0,06	1625
	10/40/50	19,65	8,71	35,76	34,42	0,45	0,76	0,19	0,08	1900

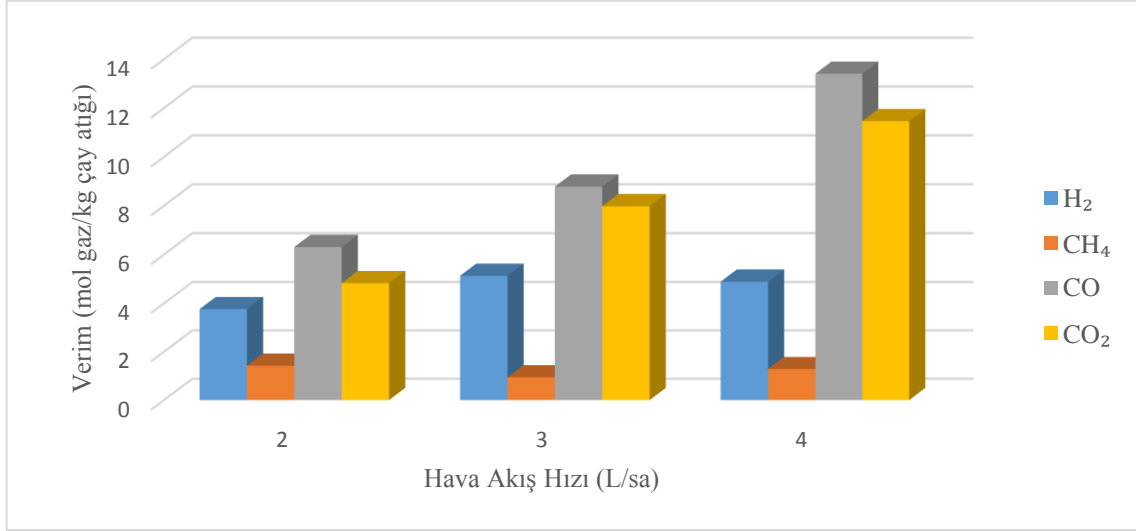
Çizelge 4.8’e bakıldığında 650°C’de Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü içerisindeki CeO₂ miktarı arttıkça gaz hacminin arttığı, en yüksek gaz hacminin sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 CeO₂ içeren katalizör ile 1900 mL olarak elde edildiği görülmektedir. Ni/Al₂O₃ katalizöründe Ni oranı %20’den %30’a çıkarıldığında H₂ verimindeki artışın yanında CO verimi yükselmiş, ısıl değeri olmayan CO₂ düşüş göstermiştir.

Çizelge 4.9. Ni/Al_2O_3 ve $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörleri kullanılarak $850^\circ C$ 'de, 3 L/sa hava akış hızı ile 15 dk gerçekleştirilen hava ile gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen gaz ürün hacmi ve μGC analiz sonuçları

Sentez yöntemi	Yükleme oranı	Bağıl oran (molce %)								Gaz Hacmi (mL)
		H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	
Emdirme		Katalizör: Ni/Al₂O₃								
	10/90	19,73	3,19	60,16	16,30	0,19	0,26	0,12	0,07	1925
	20/80	21,45	3,13	65,17	9,94	0,11	0,15	0,04	0,01	1750
	30/70	20,0	6,37	53,65	18,9	0,37	0,54	0,14	0,04	2100
Birlikte emdirme		Katalizör: Ni-CeO₂/Al₂O₃								
	10/10/80	21,77	3,63	58,46	15,57	0,19	0,28	0,08	0,04	1715
	10/20/70	20,93	3,00	53,73	21,43	0,25	0,39	0,17	0,10	1835
	10/30/60	21,03	2,49	52,93	22,58	0,26	0,44	0,17	0,12	1860
	10/40/50	19,47	3,40	56,70	19,44	0,15	0,23	0,06	0,03	2150
Sol-jel		Katalizör: Ni-CeO₂/Al₂O₃								
	10/10/80	19,61	4,61	57,78	17,25	0,23	0,38	0,09	0,04	2025
	10/20/70	19,46	3,84	54,28	21,42	0,32	0,52	0,13	0,03	2225
	10/30/60	23,60	5,87	67,21	12,65	0,17	0,28	0,08	0,03	1850
	10/40/50	19,21	6,24	52,24	21,24	0,37	0,52	0,13	0,07	2300

Çizelge 4.9'a bakıldığında $850^\circ C$ 'de $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörü içerisindeki CeO_2 miktarı arttıkça gaz hacminin arttığı, en yüksek gaz hacminin sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 CeO_2 içeren katalizör ile 2300 mL olarak elde edildiği görülmektedir. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen ve %40 CeO_2 içeren katalizör ile yüksek gaz hacmi ve kompozisyonu elde edilmiştir. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen katalizörde %30 CeO_2 yükleme miktarından sonra H_2 ve CO oranlarında fazla değişim görülmemektedir.

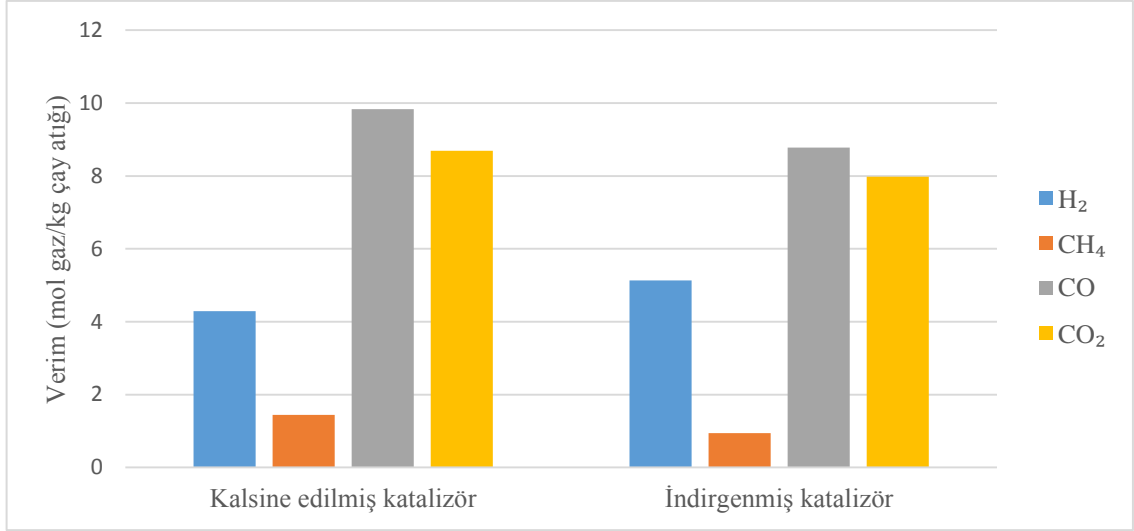
Hava akış hızının gaz ürün dağılımına etkisini incelemek için çay atığı 650°C sıcaklık ve 15 dk reaksiyon süresi sabit tutularak sol-jel yöntemi ile sentezlenen ve %30 CeO₂ içeren Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü varlığında farklı hava akış hızlarında gazlaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.15'te verilmektedir.



Şekil 4.15. Hava akış hızının gaz ürün dağılımına etkisi (Sıcaklık: 650°C, süre: 15 dk, katalizör oranı: %20)

Şekil 4.15'te görüldüğü gibi 2 L/sa hava akış hızında 3,76 mol H₂/kg çay atığı H₂ verimi elde edilmiş olup sisteme gönderilen havanın reaksiyon için yetersiz olduğu sonucuna varılmıştır. 5,13 mol H₂/kg çay atığı ile en yüksek H₂ verimini veren en uygun hava akış hızının 3 L/sa olduğu belirlenmiştir. Bu değer için en uygun eşdeğer hava-yakıt oranı 0,19 olarak hesaplanmıştır. Hava akış hızı 4 L/sa'e çıkarıldığında H₂ veriminde fazla bir değişim görülmemiştir. Bu nedenle sonraki çalışmalarda hava akış hızı 3 L/sa olarak sabit tutulmuştur.

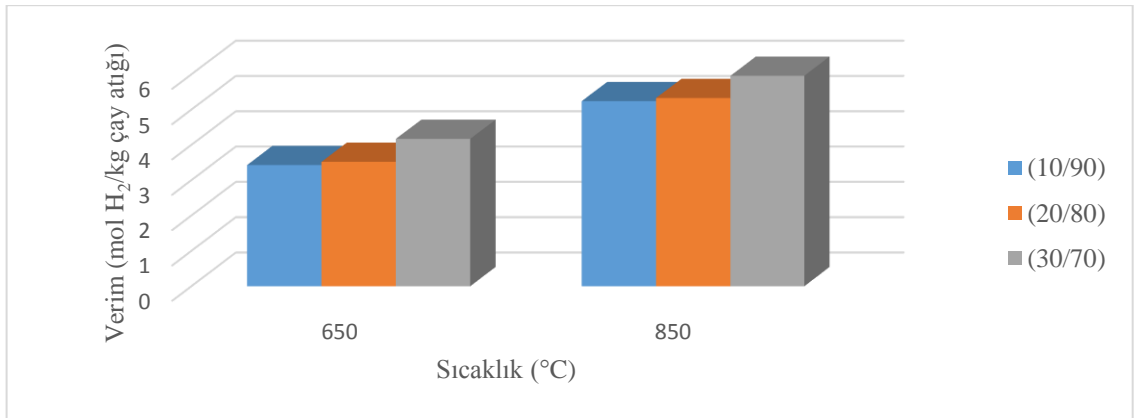
İndirgemenin katalizörün aktivitesine etkisini gözlemlemek için sol-jel yöntemi ile sentezlenen ve %30 CeO₂ içeren Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü 650°C sıcaklıkta hava ortamında gazlaştırma reaksiyonlarında indirgenmeden kullanılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.16'da verilmektedir.



Şekil 4.16. İndirgemenin Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün aktivitesine etkisi (Sıcaklık: 650°C, süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)

Şekil 4.16’da kalsine edilmiş katalizör kullanılarak 4,29 mol H₂/kg çay atığı H₂ verimi elde edilirken indirgenerek kullanılan katalizörün aktivitesinin arttığı, H₂ veriminin 5,13 mol H₂/kg çay atığı’na yükseldiği görülmektedir.

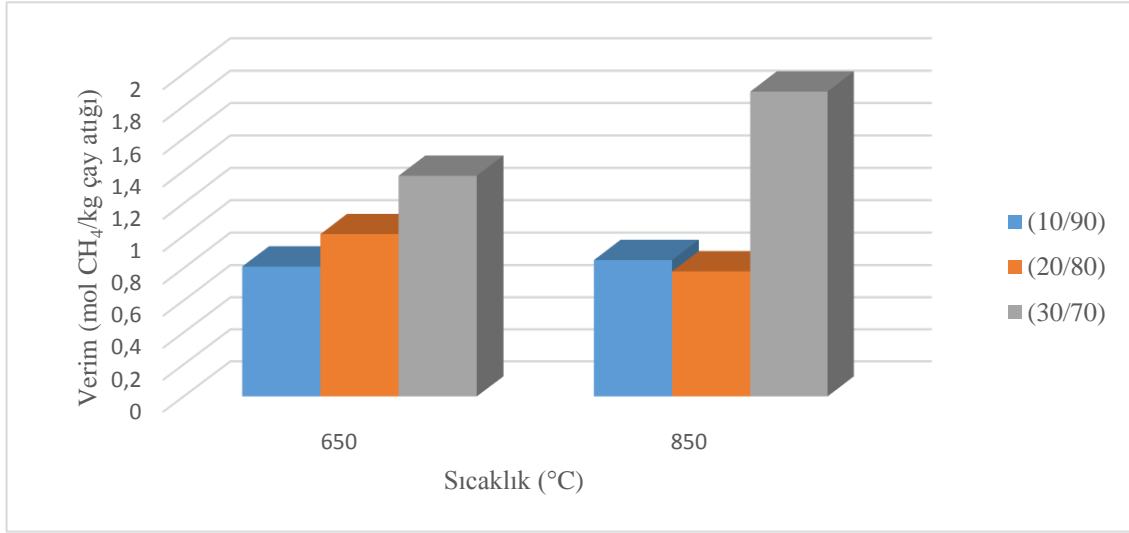
Ölçülen gaz hacimleri ve µGC analiz sonuçlarına bağlı olarak (Çizelge 4.8 ve 4.9) H₂, CH₄, CO ve CO₂ verimleri hesaplanmıştır. Kütlece %10, 20 ve 30 oranında Ni içeren Ni/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak elde edilen H₂ verimleri Şekil 4.17’de gösterilmektedir.



Şekil 4.17. Farklı oranlarda Ni içeren Ni/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak elde edilen H₂ verimleri (Sıcaklık: 650 ve 850°C, süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)

Şekil 4.17’de görüldüğü gibi Ni yükleme oranı ve sıcaklık arttıkça H₂ verimi artmaktadır.

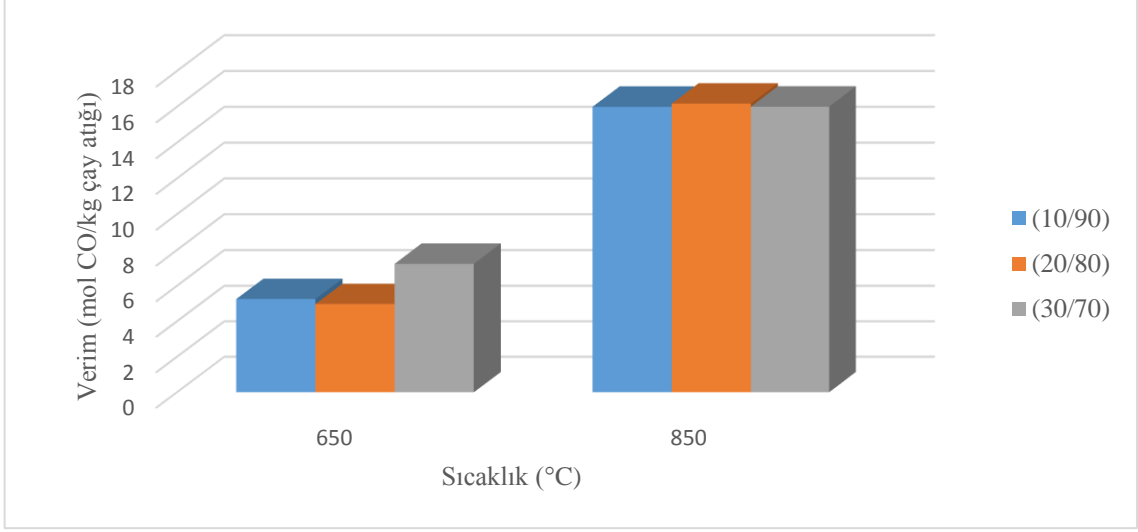
Kütlece %10, 20 ve 30 Ni içeren Ni/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak elde edilen CH₄ verimleri Şekil 4.18’de gösterilmektedir.



Şekil 4.18. Farklı oranlarda Ni içeren Ni/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak elde edilen CH₄ verimleri (Sıcaklık: 650 ve 850°C, süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)

Şekil 4.18’de görüldüğü gibi %10 Ni içeren Ni/Al₂O₃ katalizörü ile 650’de 0,81 mol CH₄/kg çay atığı CH₄ verimi elde edilirken Ni yükleme oranı %30’a çıkarıldığında CH₄ verimi 1,37 mol CH₄/kg çay atığı’na yükselmiş, 850°C’de 1,89 mol CH₄/kg çay atığı olarak en yüksek değerine ulaşmıştır.

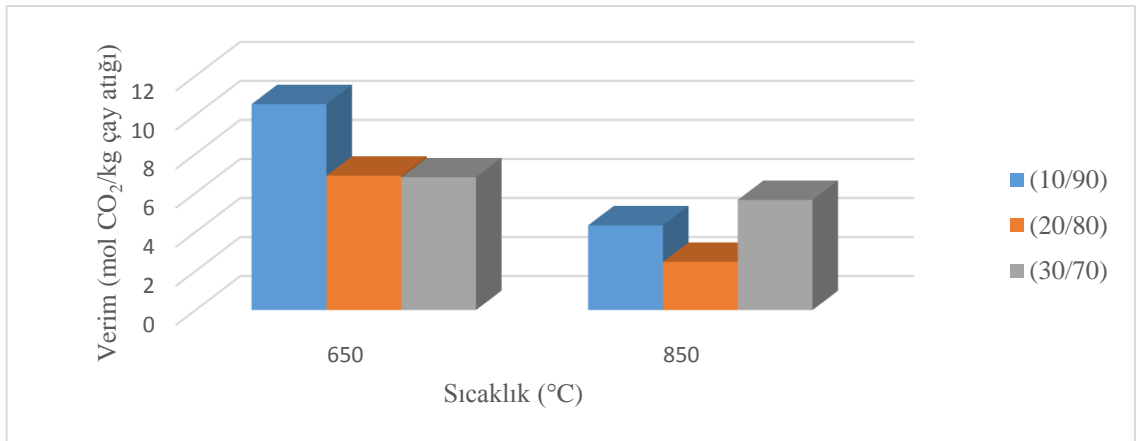
%10, 20 ve 30 Ni içeren Ni/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak elde edilen CO verimleri Şekil 4.19’da gösterilmektedir.



Şekil 4.19. Farklı oranlarda Ni içeren Ni/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak elde edilen CO verimleri (Sıcaklık: 650 ve 850°C, süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)

Şekil 4.19’da görüldüğü gibi 650°C sıcaklıkta %30 Ni içeren Ni/Al₂O₃ katalizörü varlığında 7,23 mol CO/kg çay atığı CO verimi elde edilirken sıcaklık 850°C’ye çıkarıldığında CO verimi 16,01 CO/kg çay atığı’na yükselmiştir.

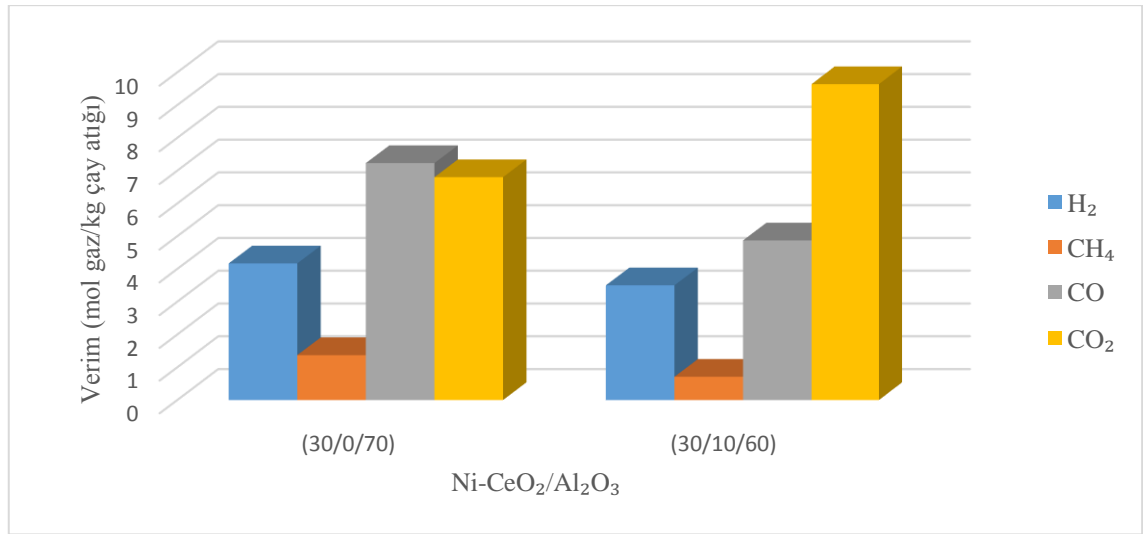
%10, 20 ve 30 Ni içeren Ni/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak elde edilen CO₂ verimleri Şekil 4.20’de gösterilmektedir.



Şekil 4.20. Farklı oranlarda Ni içeren Ni/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak elde edilen CO₂ verimleri (Sıcaklık: 650 ve 850°C, süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)

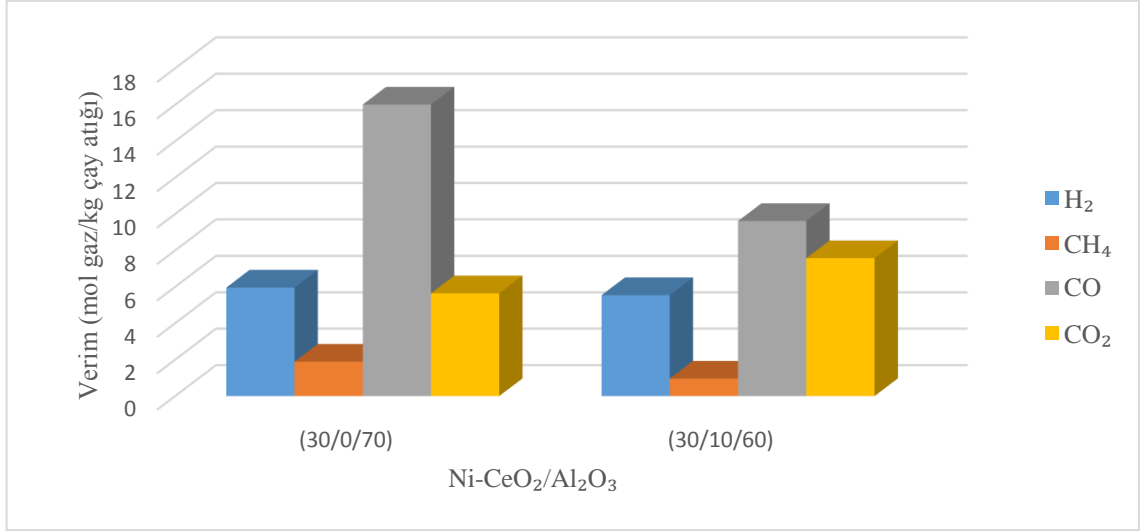
Şekil 4.20’de görüldüğü gibi 650°C’de Ni/Al₂O₃ katalizörü içerisinde Ni yükleme oranı arttıkça CO₂ veriminde azalma gözlenmektedir. 850°C’de 2,47 mol CO₂/kg çay atığı’na kadar azalmıştır.

Ni/Al₂O₃ katalizörüne CeO₂ eklenmesinin gaz ürün dağılımına etkisini incelemek için en yüksek H₂ verimini veren kütlece %30 Ni içeren Ni/Al₂O₃ katalizörüne %10 CeO₂ eklenerek 650 ve 850°C’de aktivitesi test edilmiştir. 650 ve 850°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilen H₂, CH₄, CO ve CO₂ verimleri sırası ile Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de gösterilmektedir.



Şekil 4.21. 650°C’de %30 Ni ve %10 CeO₂ içeren Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak elde edilen gaz ürünün bileşimi (Süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)

Şekil 4.21’de görüldüğü gibi %30 Ni içeren Ni/Al₂O₃ katalizörüne %10 CeO₂ eklenmesi ile H₂ verimi 650°C’de 4,17 mol H₂/kg çay atığı’ndan 3,50 mol H₂/kg çay atığı’na düşmüştür. Bunun yanısıra CH₄ ve CO verimlerinde azalma gözlenirken CO₂ verimi 6,80 mol CO₂/kg çay atığı’ndan 9,64 mol CO₂/kg çay atığı’na yükselmiştir.

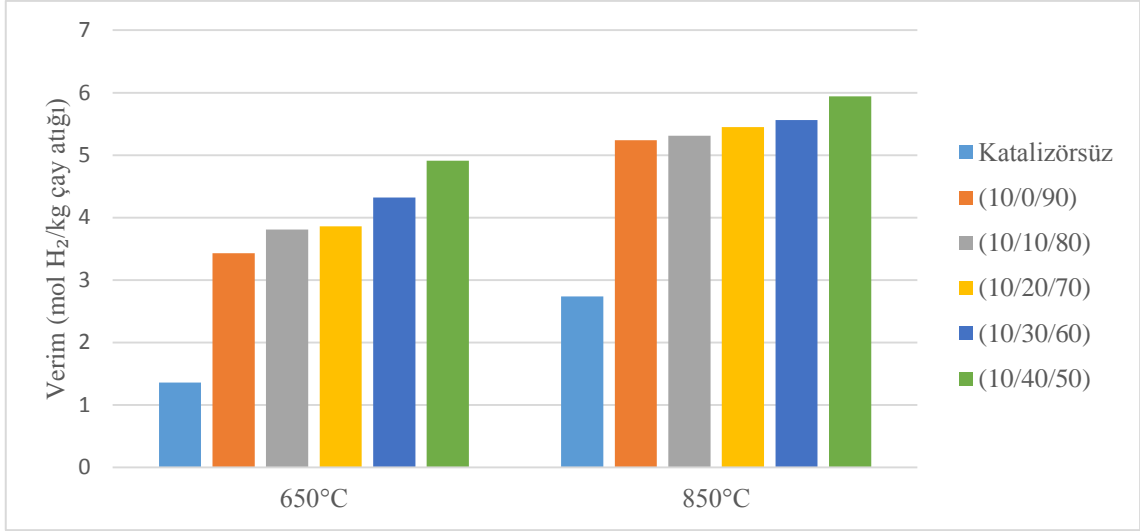


Şekil 4.22. 850°C’de %30 Ni ve %10 CeO₂ içeren Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak elde edilen gaz ürünün bileşimi (Süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)

850°C’de H₂, CH₄ ve CO verimleri azalırken CO₂ veriminin arttığı Şekil 4.22’de görülmektedir. CeO₂/Al₂O₃ destek materyali içerisinde CeO₂ yükleme oranının artması katalizör içerisindeki kristalin Ni’in dağılımını artırır. Metal dağılımının artmasına bağlı olarak katalizörün aktivitesi ve H₂ üretimi artar. Burada CeO₂ miktarının az olması Ni’in katalizör içerisindeki dağılımını azaltmakta dolayısıyla H₂ verimini düşürmektedir (Lu ve Guo, 2013).

Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü içerisindeki CeO₂ yükleme oranının gaz ürün dağılımına etkisini gözlemlemek için Ni yükleme oranı %10’da sabit tutularak CeO₂ miktarı (%10-40) değiştirilmiştir. Katalizör sentez yönteminin etkisini araştırmak üzere birlikte emdirme ve sol-jel yöntemi ile sentezlenen %10 Ni ve (%10-40) CeO₂ içeren Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörlerinin 650 ve 850°C sıcaklıklarda aktiviteleri test edilmiştir.

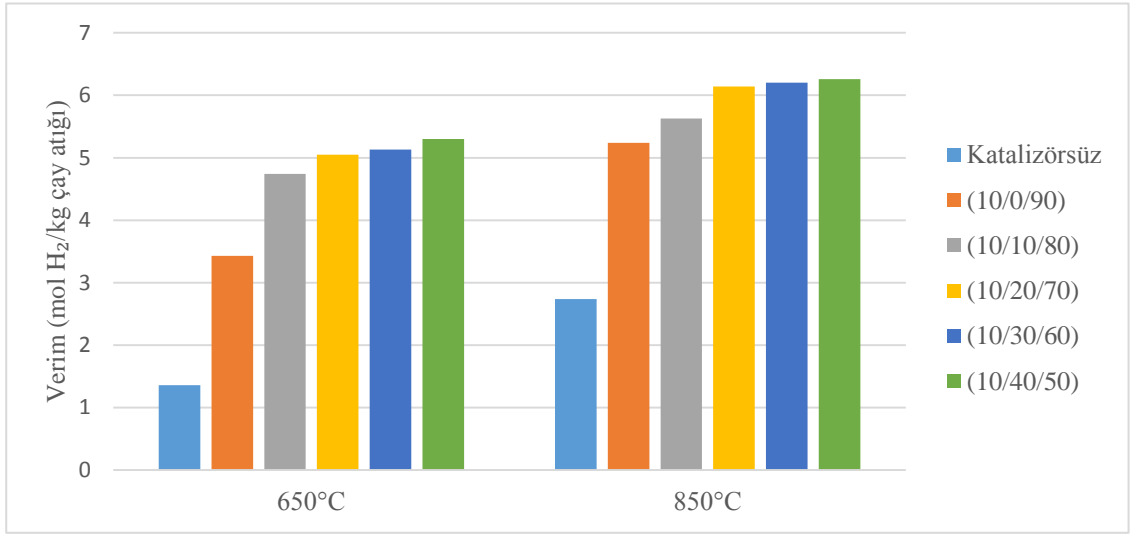
Şekil 4.23’te birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün 650 ve 850°C’de çay atığının gazlaştırılması reaksiyonunda kullanılması sonucu elde edilen H₂ verimleri gösterilmektedir.



Şekil 4.23. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen farklı oranlarda CeO_2 içeren $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörünün 650 ve 850°C'deki H_2 verimleri (Süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)

Şekil 4.23'te görüldüğü gibi $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörü içerisindeki CeO_2 miktarının artırılmasıyla H_2 veriminde düzenli bir artış görülmektedir. 650°C sıcaklıkta Ni/Al_2O_3 katalizörü varlığında 3,43 mol H_2/kg çay atığı olan H_2 verimi %40 oranında CeO_2 eklenmesiyle 4,91 mol H_2/kg çay atığı'na yükselmiştir. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörü varlığında en yüksek H_2 verimine 850°C sıcaklıkta yine %40 CeO_2 oranında 5,94 mol H_2/kg çay atığı olarak ulaşılmıştır.

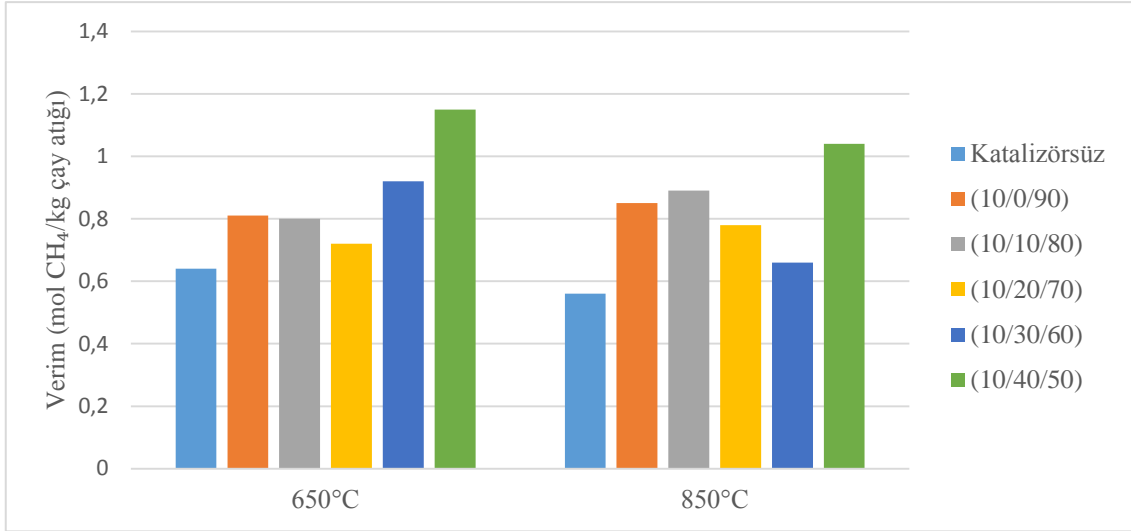
Şekil 4.24'te sol-jel yöntemi ile sentezlenen $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörünün 650 ve 850°C'de çay atığının gazlaştırılması reaksiyonunda kullanılması sonucu elde edilen H_2 verimleri gösterilmektedir.



Şekil 4.24. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen farklı oranlarda CeO_2 içeren $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörünün 650 ve 850°C'deki H_2 verimleri (Süre:15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)

Şekil 4.24'te görüldüğü gibi 850°C sıcaklıkta %10 Ni içeren Ni/Al_2O_3 katalizörü ile 5,24 mol H_2/kg çay atığı olarak elde edilen H_2 verimine sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 CeO_2 içeren $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörü ile 5,30 mol H_2/kg çay atığı olarak 650°C sıcaklıkta ulaşılmıştır. En önemli reaksiyon parametresi olan reaksiyon sıcaklığı katalizör ile düşürülmüştür. En yüksek H_2 verimine 850°C sıcaklıkta sol-jel yöntemi ile sentezlenen ve %40 CeO_2 içeren $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörü varlığında 6,26 mol H_2/kg çay atığı olarak ulaşılmıştır.

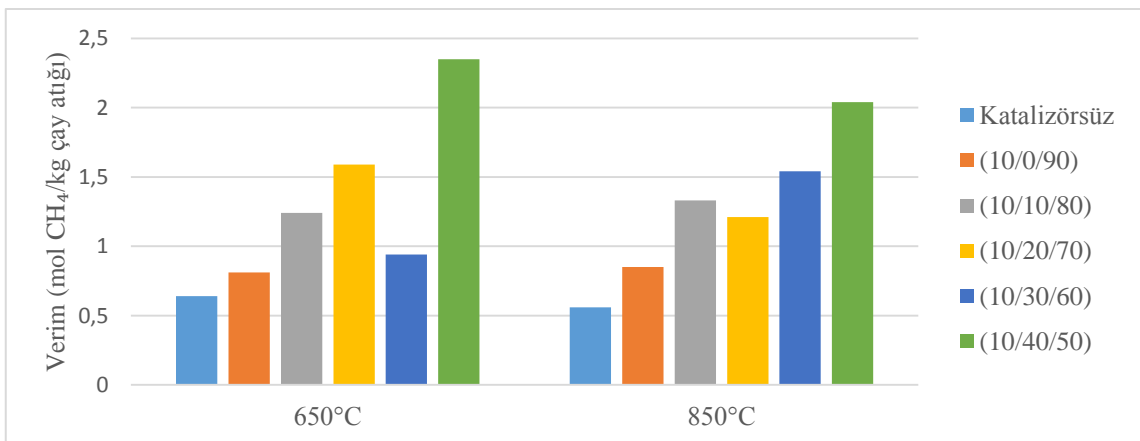
Şekil 4.25'te birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörünün 650 ve 850°C'de çay atığının gazlaştırılması reaksiyonunda kullanılması sonucu elde edilen CH_4 verimleri gösterilmektedir.



Şekil 4.25. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen farklı oranlarda CeO_2 içeren $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörünün 650 ve 850°C'deki CH_4 verimleri (Süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)

Şekil 4.25'te en yüksek CH_4 verimine 650°C sıcaklıkta 1,15 mol CH_4 /kg çay atığı olarak ulaşıldığı görülmektedir.

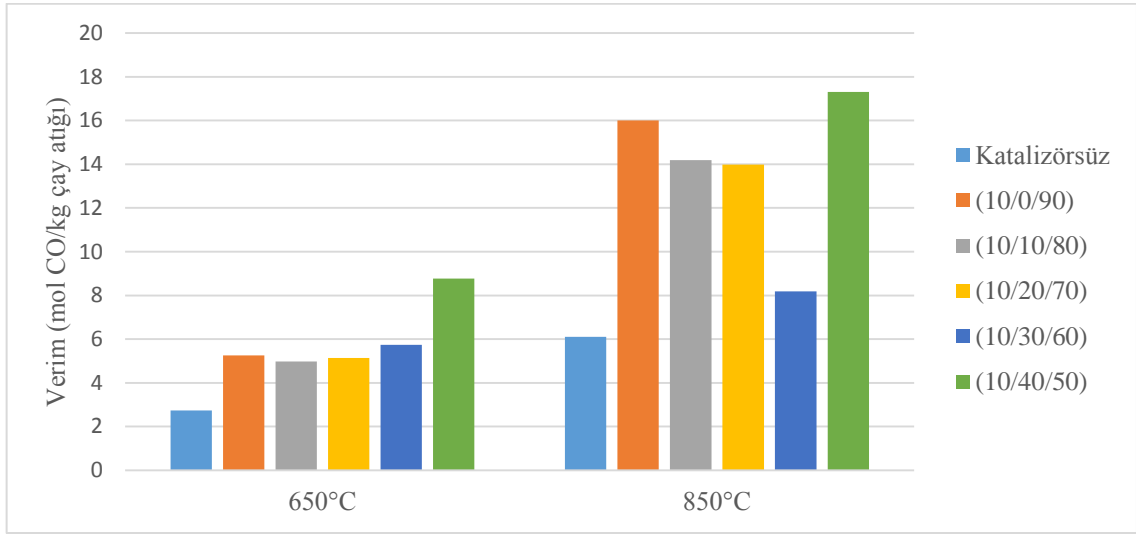
Şekil 4.26'da sol-jel yöntemi ile sentezlenen $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörünün 650 ve 850°C'de çay atığının gazlaştırılması reaksiyonunda kullanılması sonucu elde edilen CH_4 verimleri gösterilmektedir.



Şekil 4.26. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen farklı oranlarda CeO_2 içeren $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörünün 650 ve 850°C'deki CH_4 verimleri (Süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)

Şekil 4.26'da Ni/Al₂O₃ katalizörüne CeO₂ eklenmesiyle CH₄ veriminin önemli ölçüde arttığı görülmektedir. CH₄ verimi 650°C'de katalizörsüz ortamda 0,64 mol CH₄/kg çay atığı iken, sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 CeO₂ içeren Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü varlığında yaklaşık 2,7 kat artarak 2,35 mol CH₄/kg çay atığı değerine ulaşmıştır.

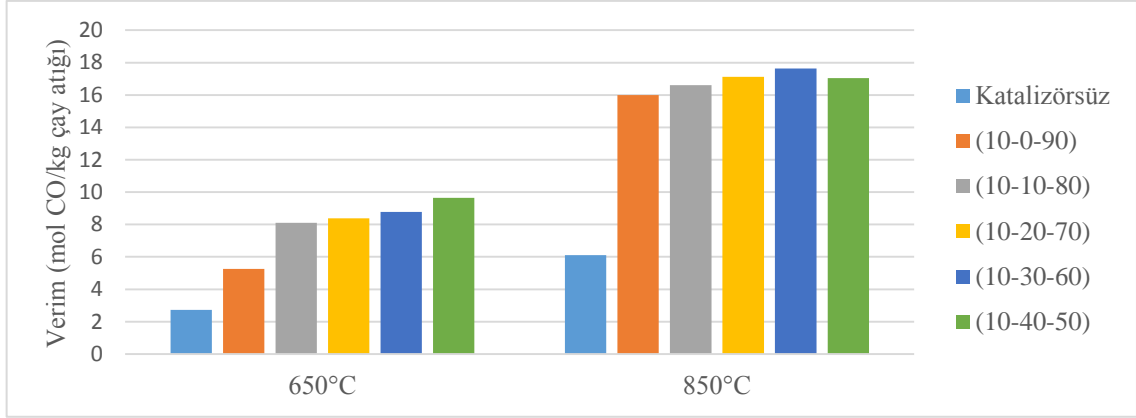
Şekil 4.27'de birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün 650 ve 850°C'de çay atığının gazlaştırılması reaksiyonunda kullanılması sonucu elde edilen CO verimleri gösterilmektedir.



Şekil 4.27. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen farklı oranlarda CeO₂ içeren Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün 650 ve 850°C'deki CO verimleri (Süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)

Şekil 4.27'de görüldüğü gibi CO verimi sıcaklık artışı ve ortama katalizör eklenmesi ile artmıştır. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü ile 650°C'de en yüksek CO verimi 8,77 mol CO/kg çay atığı olarak elde edilirken 850°C'de bu değer 17,31 mol CO/kg çay atığı'na ulaşmıştır.

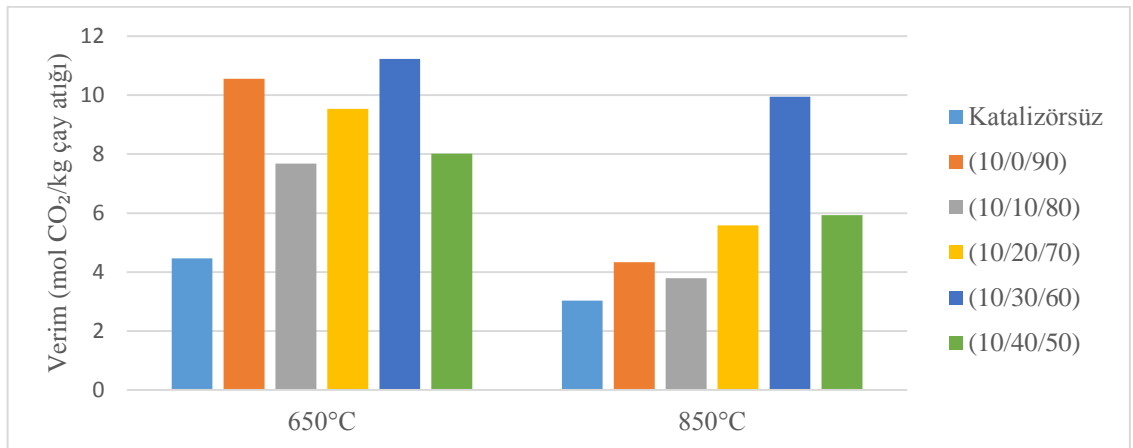
Şekil 4.28'de sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün 650 ve 850°C'de çay atığının gazlaştırılması reaksiyonunda kullanılması sonucu elde edilen CO verimleri verilmektedir.



Şekil 4.28. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen farklı oranlarda CeO_2 içeren $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörünün 650 ve 850°C'deki CO verimleri (Süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)

Şekil 4.28'e bakıldığında sol-jel yöntemi ile sentezlenen $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörü ile 650°C'de en yüksek CO verimi 9,65 mol CO/kg çay atığı olarak elde edilirken 850°C'de bu değer 17,64 mol CO/kg çay atığı'na ulaşmıştır. CeO_2 yükleme miktarı ve sentez yöntemine bağlı olarak CO verimlerinin çok fazla değişme göstermediği, birbirine yakın olduğu görülmektedir.

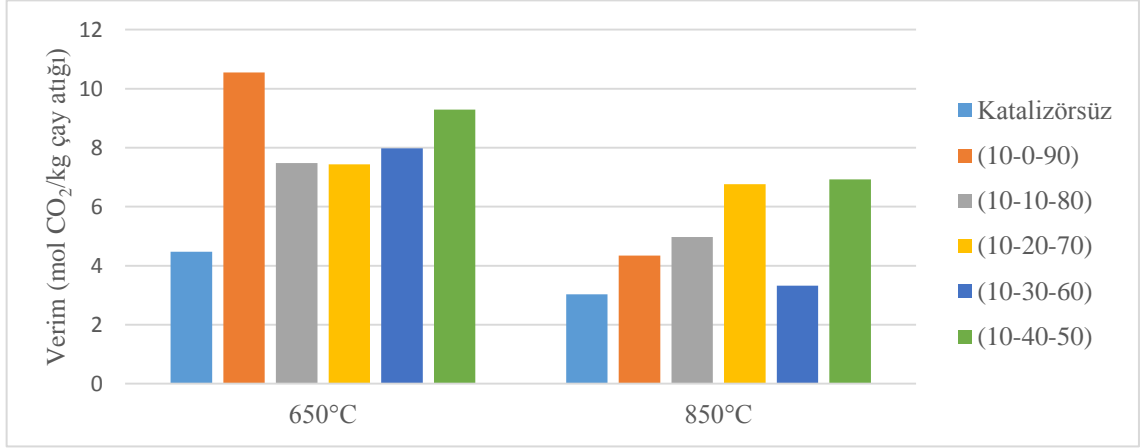
Şekil 4.29'da birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörünün 650 ve 850°C'de çay atığının gazlaştırılması reaksiyonunda kullanılması sonucu elde edilen CO_2 verimleri gösterilmektedir.



Şekil 4.29. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen farklı oranlarda CeO_2 içeren $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörünün 650 ve 850°C'deki CO_2 verimleri (Süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)

Şekil 4.29’da görüldüğü gibi CO₂ verimleri sıcaklık artışı ile azalmaktadır.

Şekil 4.30’da sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün 650 ve 850°C’de çay atığının gazlaştırılması reaksiyonunda kullanılması sonucu elde edilen CO₂ verimleri verilmektedir.

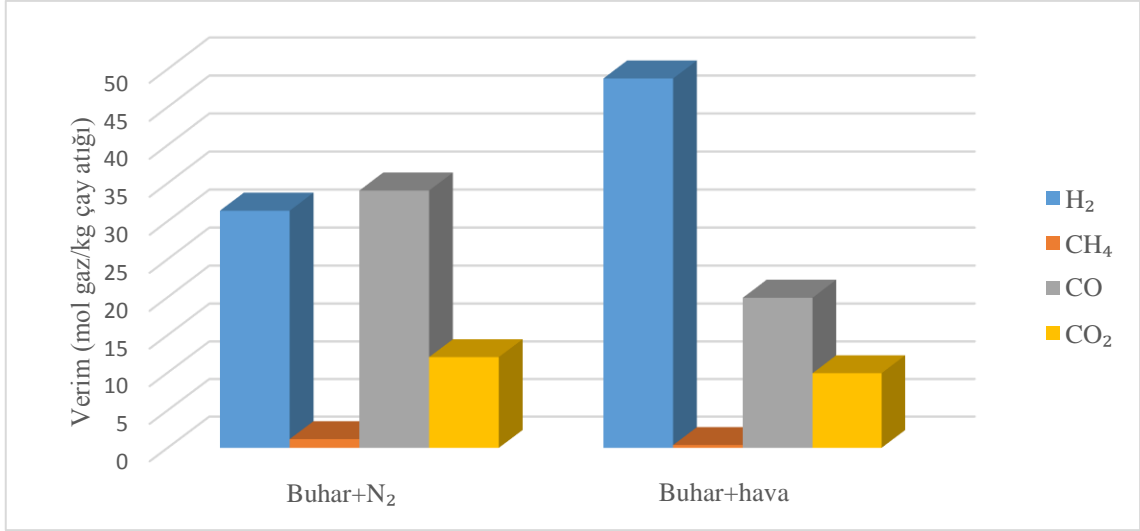


Şekil 4.30. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen farklı oranlarda CeO₂ içeren Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün 650 ve 850°C’deki CO₂ verimleri (Süre:15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)

Şekil 4.30’a bakıldığında CO₂ veriminde düzenli bir değişim olmamakla birlikte sıcaklık artışı ve katalizörün etkisi ile azalma gözlenmektedir.

4.4.3.2. Azot+buhar ve hava+buhar ortamında gerçekleştirilen gazlaştırma sonuçları

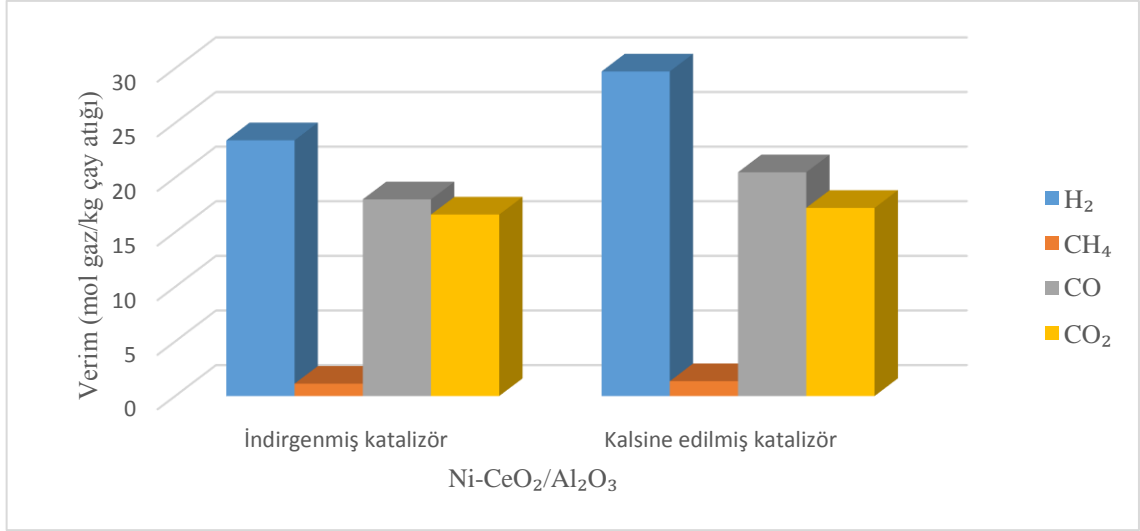
Gazlaştırma ortamının gaz ürün dağılımına etkisini gözlemlemek için çay atığı 850°C sıcaklık, %20 katalizör oranı, 15 dk reaksiyon süresi ve 1,2 L/sa buhar akış hızı sabit tutularak K₂CO₃ varlığında buhar ortamında gazlaştırılmıştır. Sürükleyici gaz olarak sisteme buhar ile birlikte 3 L/sa akış hızlarında hava ve azot gönderilerek azot ve havanın reaksiyona etkisi araştırılmıştır. Aktivite sonuçları Şekil 4.31’de gösterilmektedir.



Şekil 4.31. Çay atığının buhar ortamında gazlaştırılması ile elde edilen gaz ürünün bileşimi (Sıcaklık: 850°C, süre: 15 dk, katalizör: %20 K₂CO₃, buhar akış hızı: 1,2 L/sa, hava akış hızı: 3 L/sa, azot akış hızı: 3 L/sa)

Şekil 4.31’de görüldüğü gibi gazlaştırma ortamına buhar eklendiğinde H₂ verimi oldukça yüksektir. Buhar ve azot akışı altında K₂CO₃ varlığında 31,37 mol H₂/kg çay atığı H₂ verimi elde edilirken buhar ile birlikte sisteme hava gönderildiğinde H₂ verimi 48,76 mol H₂/kg çay atığı’na yükselmiştir. Çay atığının hava+buhar karışımı ile gazlaştırılması reaksiyonuyla hava ve azot+buhar ile gazlaştırmaya göre daha yüksek H₂ verimi elde edildiği görülmektedir. Buhar ve havanın içerisindeki O₂ reaksiyona katılarak H₂ verimini artırmaktadır.

Çay atığının hava ortamında gazlaştırılması reaksiyonunda en yüksek H₂ verimini veren Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak 850°C sıcaklık, %20 katalizör oranı, 15 dk reaksiyon süresi, 1,2 L/sa buhar ve 3 L/sa hava akış hızında çay atığının buhar ortamında gazlaştırma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda katalizör kalsine edilmiş ve indirgenmiş olarak kullanılarak aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.32’de gösterilmektedir.



Şekil 4.32. Kalsine ve indirgenmiş Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün hava+buhar gazlaştırma reaksiyonundaki aktivitesi (Sıcaklık: 850°C, süre: 15 dk, buhar akış hızı: 1,2 L/sa, hava akış hızı: 3 L/sa)

Şekil 4.32’de kalsine edilmiş katalizörün hava+buhar gazlaştırma reaksiyonundaki aktivitesinin indirgenmiş katalizörden yüksek olduğu görülmektedir.

Belirlenen en iyi koşullarda elde edilen gaz ürünlerin alt ve üst ısıl değerleri Çizelge 4.10’da verilmektedir.

Çizelge 4.10. Farklı gazlaştırma ortamları kullanılarak 850°C’de gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonları sonucu elde edilen gaz ürünlerin ısıl değerleri

Katalizör	Gazlaştırma ortamı	Alt ısıl değer (kJ/m ³)	Üst ısıl değer (kJ/m ³)
Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Hava	25,00	26,00
	Hava+buhar	42,51	46,81
K ₂ CO ₃	Azot+buhar	54,52	57,90
	Hava+buhar	51,81	58,07

Çizelge 4.10’da görüldüğü gibi Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü varlığında gazlaştırma ortamı olarak sadece hava kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen gaz ürün karışımının ısıl değerinin 26,00 kJ/m³ olduğu görülmektedir. Gazlaştırma ortamına buhar eklendiğinde gaz ürün karışımının ısıl değeri 46,81 kJ/m³’e yükselerek

yaklaşık iki katına çıkmaktadır. K_2CO_3 ile hava+buhar ortamında gerçekleştirilen reaksiyon sonucu $58,07 \text{ kJ/m}^3$ ısı değere sahip gaz ürün karışımı elde edilmiş olup ortama hava yerine azot gönderildiğinde gaz ürün karışımının ısı değeri önemli bir değişim görülmemektedir. Azotu havadan ayırarak kullanmak yerine direk hava kullanmak daha avantajlı olacaktır.

4.5. Katı ve Sıvı Ürün Analizi Sonuçları

Ni/Al_2O_3 ve $Ni-CeO_2/Al_2O_3$ katalizörleri varlığında, 650 ve 850°C sıcaklık, 15 dakika reaksiyon süresi ve 3 L/sa hava akışı altında gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu 3 gram çay atığından elde edilen sıvı ve katı ürün verimleri Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Sentezlenen katalizörlerin katı ve sıvı ürün verimine etkisi (Sıcaklık: 650 ve 850°C, süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)

Sıcaklık	650°C			850°C		
Katalizör	Sıvı ürün verimi (%a/a)	Katı ürün verimi (%a/a)	Gaz ürün verimi (%a/a)	Sıvı ürün verimi (%a/a)	Katı ürün verimi (%a/a)	Gaz ürün verimi (%a/a)
Katalizörsüz	10,95	41,59	47,46	9,14	33,42	57,44
Birlikte emdirme						
Ni/Al ₂ O ₃ 10/90	9,12	24,70	61,67	8,25	20,06	66,00
Ni/Al ₂ O ₃ 20/80	8,50	21,71	45,48	7,72	21,26	56,33
Ni/Al ₂ O ₃ 30/70	8,56	22,86	51,33	7,93	22,65	71,67
Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 10/10/80	8,41	20,18	48,33	7,27	17,75	57,00
Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 10/20/70	7,92	19,73	56,67	6,77	20,23	64,00
Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 10/30/60	7,51	23,14	66,00	5,69	20,49	65,67
Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 10/40/50	6,92	18,49	60,66	5,00	16,11	74,67
Sol-Jel						
Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 10/10/80	8,22	25,02	56,67	6,11	17,25	69,33
Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 10/20/70	7,64	23,79	58,00	5,76	15,43	78,67
Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 10/30/60	7,42	22,88	60,33	5,10	13,37	65,33
Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 10/40/50	6,70	19,30	71,00	4,46	10,18	80,67

Çizelge 4.11’de görüldüğü gibi 650°C sıcaklıkta katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda elde edilen sıvı ürün verimi %10,95’tir. %30 Ni içeren Ni/Al₂O₃ katalizörü ile sıvı ürün verimi %8,56’ya düşerken, CeO₂ eklenmesiyle sıvı ürün miktarı %6,70’e düşürülmüştür. 850°C’de sıcaklığın etkisi ile sıvı ürün verimleri azalmaktadır. En düşük sıvı ürün verimi sol-jel yöntemi ile sentezlenen ve %40 CeO₂ içeren Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü varlığında %4,46 olarak elde edilmiştir.

650°C sıcaklıkta katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda katı ürün verimi %41,59’dur. Bu değer %20 Ni içeren Ni/Al₂O₃ katalizörü ile %21,71’e düşürülmüştür. En düşük katı ürün verimi yine 850°C sıcaklıkta sol-jel yöntemi ile sentezlenen ve %40 CeO₂ içeren Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü varlığında %10,18 olarak elde edilmiştir.

Ni/Al₂O₃ katalizörüne CeO₂ yükleme miktarı arttıkça sıvı ve katı ürün miktarlarında düzenli bir azalma gözlenmektedir. En yüksek oranda CeO₂ içeren Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü ile katı ve sıvı ürün miktarları en düşük değerlerine ulaşmış olup yine aynı katalizör ile en yüksek H₂, CH₄ ve CO verimi elde edilmiştir. Bu ilişki sıvı ve katı ürünün katalizör ve yüksek sıcaklığın etkisi ile ortamda bulunan su buharı ile reaksiyona girerek gazlaştırma reaksiyonunda H₂, CH₄ ve CO’ye dönüştüğünü göstermektedir (Kimura vd., 2006).

Çay atığının 850°C’de hava+buhar ortamında 15 dk süresince gazlaştırılması reaksiyonundan elde edilen sıvı ve katı ürün verimleri Çizelge 4.12’de gösterilmektedir.

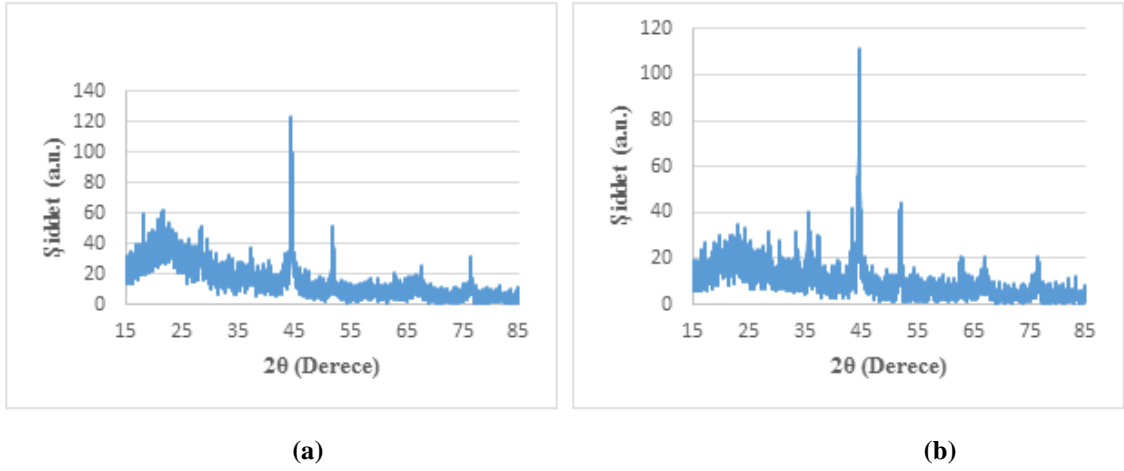
Çizelge 4.12. Ortama buhar eklenmesinin *katı ve sıvı ürün verimine etkisi (Sıcaklık: 850 °C, süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa, azot akış hızı: 3 L/sa, buhar akış hızı: 1,2 L/sa)*

Katalizör	Gazlaştırma Ortamı	Sıvı ürün verimi (%)	Katı ürün verimi (%)
K ₂ CO ₃	Azot+Buhar	4,90	25,66
K ₂ CO ₃	Hava+Buhar	2,60	26,15
Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	Hava+Buhar	4,99	15,13

4.5.1. Katı ürün analizi sonuçları

Çay atığının 650 ve 850°C sıcaklık, 15 dakika reaksiyon süresi ve 3 L/sa hava akışı altında gazlaştırılması reaksiyonlarından elde edilen katı ürünler XRD tekniği ile karakterize edilmiştir.

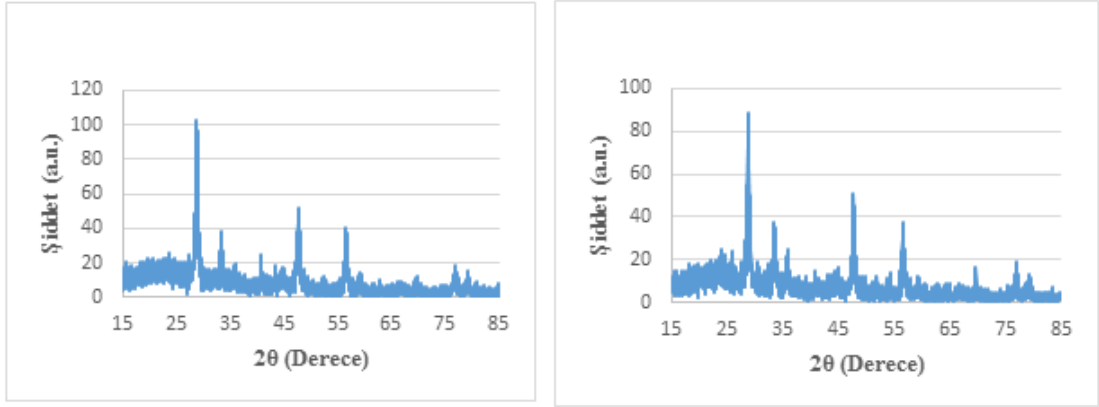
Emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni/Al₂O₃ katalizörü ve bu katalizör kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonu sonucunda elde edilen katı ürünün XRD kırınım deseni Şekil 4.33'te verilmektedir.



Şekil 4.33. Ni/Al₂O₃ katalizörü ile 15 dk reaksiyon süresi ve 3 L/sa hava akışı altında gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonu sonucunda elde edilen katı ürünün XRD kırınım deseni (a) 650°C (b) 850°C

Şekil 4.33'e bakıldığında katı üründe reaksiyon sonucu kok oluşumundan dolayı 2θ=43°'de C piki gözlenmektedir. Ayrıca 44°'de Al-Ni içeren bileşik görülmektedir. Katı üründe sıcaklığa bağlı olarak çok fazla bir değişme görülmemektedir.

Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü ve bu katalizör kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonu sonucunda elde edilen katı ürünün XRD kırınım deseni Şekil 4.34'te verilmektedir.



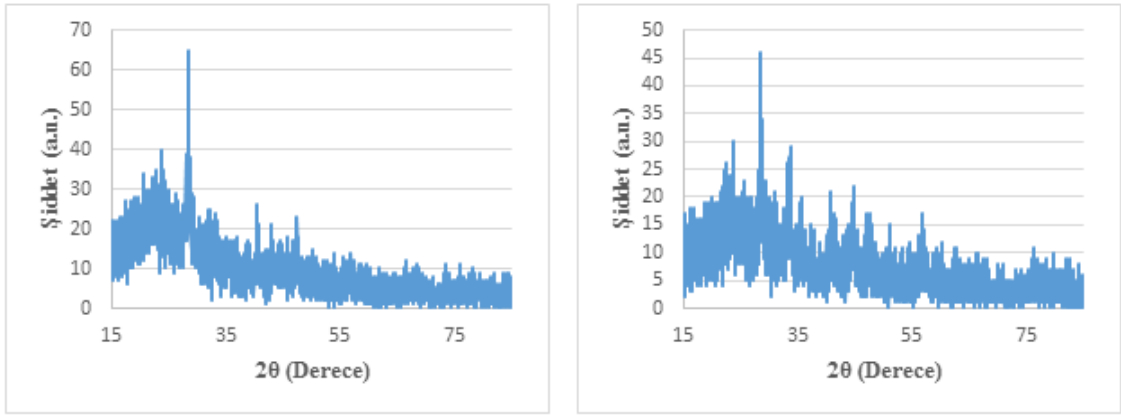
(a)

(b)

Şekil 4.34. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü ile 15 dk reaksiyon süresi ve 3 L/sa hava akışı altında gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonu sonucunda elde edilen katı ürünün XRD kırınım deseni (a) 650°C (b) 850°C

Şekil 4.34'te verilen kırınım desenlerine bakıldığında her iki sıcaklıkta da $2\theta=33^\circ$ 'de Al-Ce, 45° 'de Al-Ni pikleri görülmektedir. Al-Ce pik şiddeti yüksekken Al-Ni piklerinin şiddeti düşüktür. CeO₂ eklenmesi NiO ve Al₂O₃ arasındaki etkileşimi azaltmaktadır. CeO₂ yükleme miktarı ne kadar artarsa Al-Ni pik şiddeti o kadar azalır (Wang ve Lu, 1998).

Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü ve bu katalizör kullanılarak gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonu sonucunda elde edilen katı ürünün XRD kırınım deseni Şekil 4.35'te verilmektedir.



(a)

(b)

Şekil 4.35. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü ile 15 dk reaksiyon süresi ve 3 L/sa hava akışı altında gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonu sonucunda elde edilen katı ürünün XRD kırınım deseni (a) 650°C (b) 850°C

Şekil 4.35'te görüldüğü gibi katı ürünün yapısında sıcaklığa bağlı olarak çok büyük bir değişim gözlenmemektedir. Katı ürünün yapısında $2\theta=42^\circ$ de Ce-Ni içeren bileşikler ve kok oluşumundan dolayı karbon görülmektedir.

4.5.2. Sıvı ürün analizi sonuçları

Çay atığının 450, 650 ve 850°C sıcaklık, 15 dakika reaksiyon süresi, %20 katalizör oranı ve 3 L/sa hava akışı altında gazlaştırılması reaksiyonlarından elde edilen sıvı ürünlerin kompozisyonu GC-MS ile belirlenmiştir.

Sıcaklığın sıvı ürün kompozisyonu üzerindeki etkisini gözlemlemek için katalizörsüz ortamda farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonlarından elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS analiz sonuçları Çizelge 4.13'te verilmektedir.

Çizelge 4.13. Sıvı ürün kompozisyonuna sıcaklığın etkisi (süre: 15 dk, katalizör oranı: %0, hava akış hızı: 3 L/sa)

Fonksiyonel Grup	Bileşen	Bağlı Oran (%)		
		450°C	650°C	850°C
Fenol	Fenol	6,45	4,92	5,25
	2-metil fenol	2,41	-	2,42
	4-metil fenol	5,46	5,71	6,68
	3,5 dimetil fenol	1,83	-	-
	2-metoksi fenol	4,23	2,72	2,96
	2,4-dimetil fenol	-	1,98	2,36
	4-etil fenol	2,70	3,16	3,79
	4-metil 2-metoksi fenol	3,00	1,88	2,78
	4-etil, 2-metoksi fenol	-	6,27	-
	2-metoksi, 4-vinil fenol	2,55	4,43	3,45
	2,6 dimetoksi fenol	10,07	12,15	9,46
	2,6 dimetoksi-4-(2-propenil) fenol	1,73	1,93	1,95
	2-metoksi-4-(1-propenil) fenol	11,26	3,83	11,70
	Toplam	51,69	48,98	52,80
Alkol	1,2 Benzendiol	2,40	5,57	4,65
	4-metil 1,2 benzendiol	2,34	-	-
	2-metoksi benzenetanol	5,03	-	5,25
	3-metoksi, 1,2 benzendiol (Pirokateşol)	3,83	4,45	3,51
	Toplam	13,60	10,02	13,41
Benzen	1, 2, 5 trimetoksi, 3-metil benzen	-	5,12	-
Alkan	Heneikosan	0,36	0,36	0,31
Alken	2, 6, 10 trimetil, 14-etilen, 14-pentadeken	1,10	1,60	1,42
	6, 8 dimetil benzosiklookten	4,81	-	3,35
	1-nonadeken	-	-	0,25
	Toplam	5,91	1,60	5,02
Asit	n-hekzadekanoik asit	1,53	1,75	2,26
	9, 12 oktadekadienoik asit	-	0,37	-
	Toplam	1,53	2,12	2,26
Keton	1, 3, 7-Trimetil-3,7-dihydro-1H-purin-2,6-dion (Kafein)	12,69	17,49	13,58
	3-metil, 1,2-siklopentadion	3,97	-	-
	1-(4-hidroksi-3-metoksifenil) etanon	1,28	-	1,50
	Toplam	17,94	17,49	15,08
	N-(4-metoksifenil)-2-hidroksimino-asetamid	1,04	-	-
Genel Toplam		92,07	85,69	88,88

Çizelge 4.13'te görüldüğü gibi çay atığının farklı sıcaklıklarda katalizörsüz ortamda gazlaştırılması sonucunda elde edilen sıvı ürünler çoğunlukla fenol ve türevleri ile kafein içermektedir. Çay atığının bileşiminde kütlece %32,04 lignin bulunmaktadır. Yapı taşı fenil propan olduğundan ligninin bozunmasından fenolik bileşikler elde edilmektedir.

Ligninden çoğunlukla 2-metoksi fenol, 4-metil fenol, 4-metil 2-metoksi fenol gibi fenolik bileşikler oluşmaktadır. 2-metoksi fenolün 350°C'deki pirolizinden 1,2 benzendiol (kateşol), fenol, 3-metil 1,2 benzendiol, CH₄ ve CO₂ elde edilmektedir (Karagöz vd., 2005). Çizelge 4.12'ye bakıldığında yüksek sıcaklıkta 2-metoksi fenolün azaldığı, 1,2 benzendiol miktarının arttığı görülmektedir.

Sıvı ürün veriminin yüksek olduğu 450°C sıcaklıkta %20 K₂CO₃ varlığında gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonundan elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi ile tanımlanan bileşikler Çizelge 4.14'te verilmektedir.

Çizelge 4.14. *Düşük sıcaklıkta elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi ile tanımlanan bileşikler (Sıcaklık: 450°C, süre: 15 dk, katalizör: %20 K₂CO₃, hava akış hızı: 3 L/sa)*

Fonksiyonel Grup	Bileşen	Bağıl Oran (%)
		450°C
Fenol	Fenol	1,76
	2-metil fenol	0,24
	4-metil fenol	4,08
	2-metoksi fenol	3,00
	2,4-dimetil fenol	3,39
	3-etil fenol	4,98
	3,5-dimetil fenol	1,79
	2-metoksi, 4-metil fenol	2,41
	2-etil, 6-metil fenol	2,76
	4-etil, 2-metoksi fenol	9,62
	2-metoksi 4-propil fenol	4,00
	2-metoksi, 4-vinil fenol	1,71
	2,6 dimetoksi fenol	14,03
	2,6 dimetoksi-4-(2-propenil) fenol	1,36
	2-metoksi-4-(1-propenil) fenol	1,07
Toplam	56,20	
Alkol	1-(3,4-dimetoksifenil)-1-etanol	7,51
Alken	2, 6, 10 trimetil, 14-etilen, 14-pentadeken	1,04
Asit	Pentadekanoik asit	1,08
Keton	1, 3, 7-Trimetil-3,7-dihydro-1H-purin-2,6-dion (Kafein)	13,90
Genel Toplam		79,73

450°C’de K₂CO₃ varlığında sıvı ürün içerisindeki fenolik bileşik miktarı artmış, kafein miktarı azalmıştır.

Sentezlenen Ni/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak 650°C’de gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonu sonucunda elde edilen yüksek verimde sıvı ürünün GC-MS analizi sonucunda tanımlanan bileşikler Çizelge 4.15’te verilmektedir.

Çizelge 4.15. Ni/Al₂O₃ katalizörü varlığında elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi ile tanımlanan bileşikler (Sıcaklık: 650°C, süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)

Fonksiyonel Grup	Bileşen	Bağlı Oran (%)
		650°C
Fenol	4-etil 2-metoksi fenol	2,40
	2-metoksi 4-vinil fenol	3,17
	2,6 dimetoksi fenol	10,36
	2,6 dimetoksi-4-(2-propenil) fenol	3,72
	Toplam	19,65
Alkol	1-(3,4-dimetoksifenil)-1-etanol	7,51
Alkan	Hekzadekan	1,61
	Heptadekan	1,61
	Toplam	3,22
Alken	2, 6, 10 trimetil, 14-etilen, 14-pentadeken	2,12
	1-nonadeken	1,11
	Toplam	3,23
Benzen	1,2,5 trimetoksi 3-metil benzen	8,30
Asit	Hekzadekanoik asit	5,23
Keton	1, 3, 7-Trimetil-3,7-dihydro-1H-purin-2,6-dion (Kafein)	43,09
	1-(4-hidroksi-3-metoksifenil) etanon	2,87
	Toplam	45,96
Genel Toplam		93,10

Çizelge 4.15’te görüldüğü gibi Ni/Al₂O₃ katalizörü varlığında 650°C’de gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonu sonucunda elde edilen sıvı ürünün ana bileşeni kafein olarak belirlenmiştir. Sıvı ürün içerisindeki fenolik bileşik miktarı katalizörsüz reaksiyondan elde edilen sıvı ürüne göre azalırken alkan ve benzen içeriği artmıştır.

Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak 650 ve 850°C’de gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonu sonucunda elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi sonucunda tanımlanan bileşikler Çizelge 4.16’da verilmektedir.

Çizelge 4.16. Birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü varlığında elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi ile tanımlanan bileşikler (Sıcaklık: 650 ve 850°C, süre: 15 dk, katalizör oranı: %20, hava akış hızı: 3 L/sa)

Fonksiyonel Grup	Bileşen	Bağıl Oran (%)	
		650°C	850°C
Fenol	Fenol	5,72	7,16
	2-metil fenol	2,57	3,21
	4-metil fenol	5,52	6,12
	2-metoksi fenol	3,89	5,49
	2,4-dimetil fenol	1,64	2,21
	4-etil fenol	4,20	-
	2-metoksi, 4-metil fenol	1,86	3,46
	4-etil 2-metoksi fenol	4,10	5,07
	2-metoksi, 4-vinil fenol	5,84	5,16
	2,6 dimetoksi fenol	7,79	10,30
	2,6 dimetoksi-4-(2-propenil) fenol	1,20	2,44
	2-metoksi-4-(1-propenil) fenol	9,61	10,83
	Toplam	53,94	61,45
Benzen	1, 2, 5 trimetoksi, 3-metil benzen	3,14	3,55
Alkol	3-metoksi, 1,2 benzendiol (Pirokateşol)	2,59	-
Alken	2, 6, 10 trimetil, 14-etilen, 14-pentadeken	2,06	2,00
	2-hekzadeken	-	0,74
	Toplam	2,06	2,74
Asit	n-hekzadekanoik asit	2,27	2,10
Keton	1, 3, 7-Trimetil-3,7-dihidro-1H-purin-2,6-dion (Kafein)	16,48	13,72
Amid	N-(4-metoksifenil)-2-hidroksimino-asetamid	2,44	-
Genel Toplam		82,92	83,56

Çizelge 4.16’da görüldüğü gibi birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü varlığında 650 ve 850°C’de gerçekleştirilen gazlaştırma

reaksiyonları sonucunda elde edilen sıvı ürünlerin fenolik bileşik içerikleri sırası ile %53,94 ve %61,45 olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda elde edilen sıvı ürünün bileşiminde diğer bileşiklerin yanında N-(4-metoksifenil)-2-hidroksimino-asetamid bileşiği tanımlanmıştır.

Sol-jel emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak 650 ve 850°C’de gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonu sonucunda elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi sonucunda tanımlanan bileşikler Çizelge 4.17’de verilmektedir.

Çizelge 4.17. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü varlığında elde edilen sıvı ürünün GC-MS analizi ile tanımlanan bileşikler (Sıcaklık: 650 ve 850°C, süre: 15 dk, katalizör oranı:%20, hava akış hızı: 3 L/sa)

Fonksiyonel Grup	Bileşen	Bağıl Oran (%)	
		650°C	850°C
Fenol	Fenol	6,91	4,70
	2-metil fenol	3,22	2,32
	4-metil fenol	7,93	4,82
	2-metoksi fenol	6,21	3,85
	2,4-dimetil fenol	2,50	2,00
	3-etil fenol	4,26	1,99
	2-metoksi, 4-metil fenol	3,33	1,96
	2-metoksi 4-propil fenol	1,39	-
	4-etil guaiakol	5,81	4,19
	2-metoksi, 4-vinil fenol	6,44	6,43
	2,6 dimetoksi fenol	15,51	8,23
	2,6 dimetoksi-4-(2-propenil) fenol	1,67	1,05
	2-metoksi-4-(1-propenil) fenol	12,22	9,51
	Toplam	77,4	51,05
Benzen	1, 2, 5 trimetoksi, 3-metil benzen	4,39	2,88
Alkol	3-metoksi, 1,2 Benzendiol (Pirokateşol)	-	3,23
Alken	2, 6, 10 trimetil, 14-etilen, 14-pentadeken	2,37	1,55
	3,5 dimetil 1,4 dion 2-(metoksifenil)- 2,5 sikloheksadien	2,19	2,05
	Toplam	4,56	3,60
Asit	n-hekzadekanoik asit	-	2,46
Keton	1, 3, 7-Trimetil-3,7-dihydro-1H-purin-2,6-dion (Kafein)	12,18	16,48
Amid	N-(4-metoksifenil)-2-hidroksimino-asetamid	-	4,04
Genel Toplam		98,53	83,74

Çizelge 4.17’de görüldüğü gibi sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü varlığında 650 ve 850°C’de gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonlarından elde edilen sıvı ürünlerin 650°C’deki fenolik bileşik içeriği %77,40 ile en yüksek değerine ulaşmıştır.

5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu tez kapsamında ülkemizde bol miktarda bulunan tarımsal atıklardan biri olan çay atığının hava, azot+buhar ve hava+buhar ortamında gazlaştırılması ile hidrojen zengin gaz ürün elde etmek amacıyla Ni/Al₂O₃ ve Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörleri sentezlenmiştir. Sentez yönteminin gaz ürün verimi üzerine etkisini araştırmak için katalizörler birlikte emdirme ve sol-jel yöntemleri ile sentezlenerek XRD, XRF, BET, SEM ve TGA teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Çay atığının gazlaştırma reaksiyonları yukarı akışlı borusal reaktörde gerçekleştirilmiştir. Gazlaştırma reaksiyonlarında K₂CO₃ kullanılarak 3 L/sa sabit hava akış hızı altında sıcaklık (450, 650, 850°C), süre (10, 15, 20 dk) ve katalizör oranı (kütlece %10, 20, 30, 40, 60) parametrelerinin gaz ürün verimi ve kompozisyonuna etkisi araştırılmış olup en yüksek H₂ verimini (3,54 mol H₂/kg çay atığı) veren koşullar 850°C sıcaklık, 15 dk reaksiyon süresi ve %20 katalizör oranı olarak belirlenmiştir. Sentezlenen Ni/Al₂O₃ ve Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörlerinin aktiviteleri belirlenen koşullarda test edilmiştir. Ni/Al₂O₃ ve Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörleri kullanılarak hava akış hızı (2, 3, 4 L/sa), katalizör sentez yöntemi (birlikte emdirme ve sol-jel), CeO₂ yükleme oranı (kütlece %10-40) ve gazlaştırma ortamı (hava, azot+buhar ve hava+buhar) parametrelerinin gaz ürün verimi ve kompozisyonuna etkisi araştırılmıştır. Düşük sıcaklıkta aktiviteyi gözlemlemek için ek olarak 650°C'de parametrik çalışma gerçekleştirilmiştir.

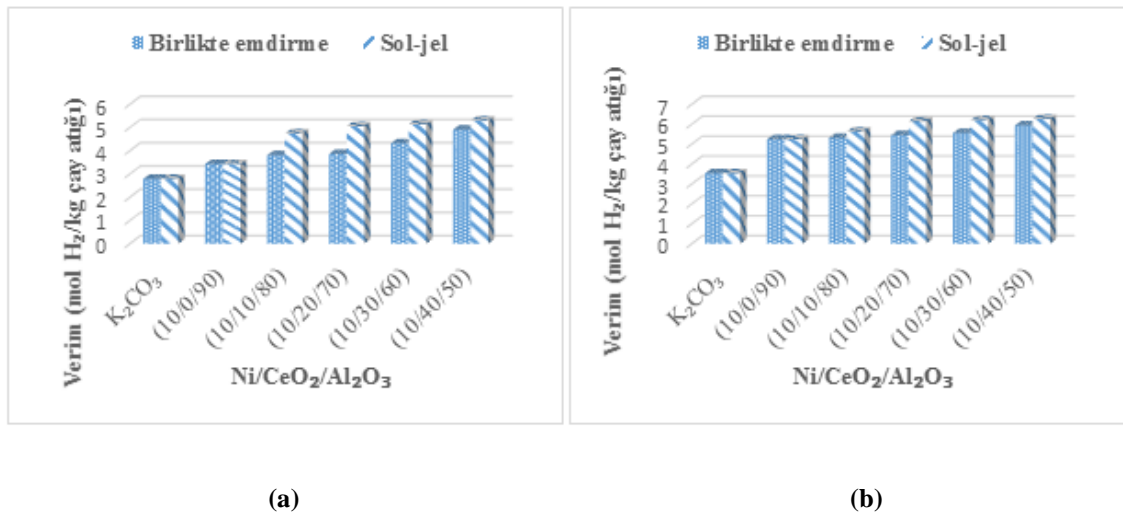
Hava ile gazlaştırma reaksiyonunda 850°C sıcaklık, 15 dk reaksiyon süresi ve 3 L/sa hava akış hızında %20 oranında K₂CO₃ kullanılarak en yüksek 3,54 mol H₂/kg çay atığı H₂ verimi elde edilirken sol-jel yöntemi ile sentezlenen %40 CeO₂ içeren Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü ile aynı koşullarda en yüksek 6,26 mol H₂/kg çay atığı H₂ verimine ulaşılmıştır. Gazlaştırma ortamına havanın yanısıra buhar eklendiğinde 850°C sıcaklık, 15 dk reaksiyon süresi, 3 L/sa hava ve 1,2 L/sa buhar akış hızında K₂CO₃ katalizörü varlığında 48,76 mol H₂/kg çay atığı H₂ verimi elde edilmiştir. Hava+buhar ortamında gazlaştırma reaksiyonunda ortama hava yerine azot gönderildiğinde H₂ verimi 31,37 mol H₂/kg çay atığı'na düşmüştür. Hava ile gazlaştırma reaksiyonunda en yüksek H₂ verimini veren Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü hava+buhar ortamında gazlaştırma reaksiyonunda kullanılmış ve 29,71 mol H₂/kg çay atığı H₂ elde edilmiştir.

K₂CO₃ ve Ni/Al₂O₃ katalizörleri gazlaştırma reaksiyonlarında etkin katalizörler olmalarına rağmen yukarı akışlı borusal reaktörlerde en büyük sorunlardan biri olan

yüksek sıvı ve katı ürün oluşumundan dolayı deaktive olmaktadır. CeO₂ destek materyali kok oluşumunu azaltarak deaktivasyonu engellemektedir (Kimura vd., 2006).

Gazlaştırma reaksiyonlarında elde edilen sıvı ve katı ürün verimleri Ni-CeO₂/Al₂O₃ ile 850°C sıcaklıkta sırası ile %9,14 ve %33,42'den %4,46 ve %10,18'e düşürülmüştür.

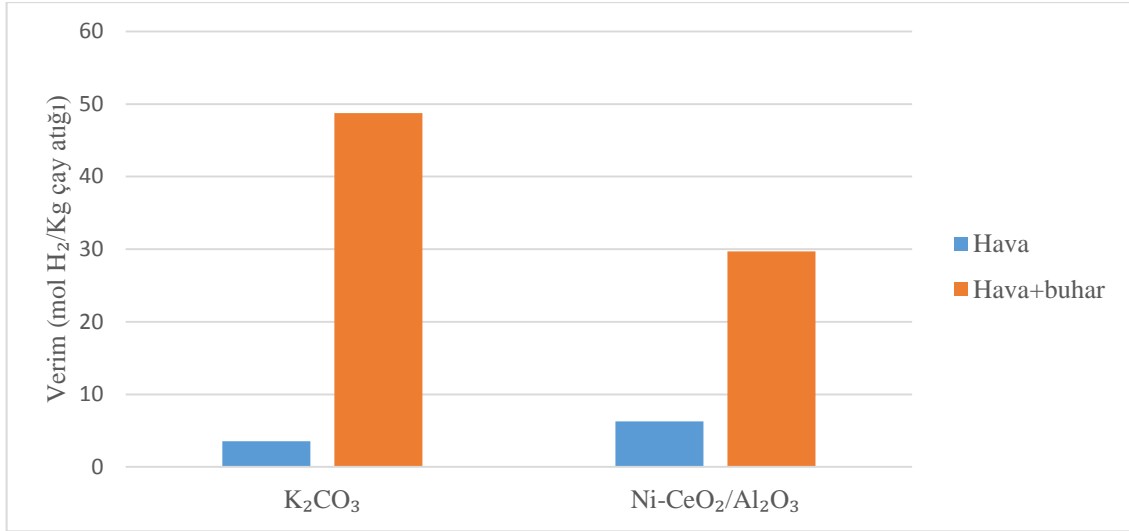
K₂CO₃ ile birlikte emdirme ve sol-jel yöntemleri ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörlerinin 650 ve 850°C'deki H₂ verimleri karşılaştırılmış olup sonuçlar Şekil 5.1'de gösterilmektedir.



Şekil 5.1. K₂CO₃ ve farklı yöntemlerle sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörlerinin H₂ verimleri (a) 650°C (b) 850°C

Şekil 5.1'de görüldüğü gibi Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü ile K₂CO₃'e göre daha yüksek H₂ verimi elde edilmiştir. CeO₂ yükleme oranı arttıkça H₂ verimi artmakta, daha sonra sabitlenmektedir. Promoterlar katalitik aktiviteyi artırmakla birlikte ortama fazla miktarda eklendiğinde katalizörün aktif merkezlerini örtmelerinden dolayı katalitik aktivite genellikle azalır (Wang ve Lu, 1998). Sol-jel yöntemi ile sentezlenen katalizörün birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörden her iki sıcaklıkta da daha yüksek aktivite gösterdiği Şekil 5.1'de görülmektedir.

K₂CO₃ ve hava ile gazlaştırma reaksiyonunda en yüksek H₂ verimini veren katalizör olan %40 CeO₂ içeren Ni-CeO₂/Al₂O₃ varlığında hava ve hava+buhar ortamında gerçekleştirilen gazlaştırma reaksiyonu sonucunda elde edilen H₂ verimleri Şekil 5.2'de gösterilmektedir.



Şekil 5.2. Gazlaştırma ortamı olarak kullanılan havaya buhar eklenmesinin H₂ verimine etkisi (Sıcaklık: 850°C, süre:15 dk, hava akış hızı: 3 L/sa, buhar akış hızı: 1,2 L/sa)

Şekil 5.2’de gazlaştırma ortamı olarak kullanılan havanın yanında sisteme buhar gönderilmesi ile H₂ veriminin K₂CO₃ varlığında 3,54 mol H₂/kg çay atığı’ndan 48,76 mol H₂/kg çay atığı’na çıktığı görülmektedir. Sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü ile H₂ verimi 6,26 mol H₂/kg çay atığı’ndan 29,71 mol H₂/kg çay atığı H₂ verimine yükselmiştir. K₂CO₃ ile elde edilen verime ulaşılmasa da koklaşmadan dolayı gerçekleşen deaktivasyona karşı dirençli olması ve geri kazanılabilir olması sebebiyle Ni-CeO₂/Al₂O₃ avantajlı olmaktadır.

Literatürde çay atığı ile yapılmış detaylı çalışmaya rastlanmamış olup, literatür bilgileri bu çalışmada elde edilen sonuçlarla tam olarak kıyaslanamamıştır. Ancak Tiftik (2006) tarafından yapılan piroliz (900°C) çalışması sonucunda %27,8 gaz ürün verimi elde edilmişken mevcut çalışmada %71,00 ile daha düşük sıcaklıkta (650°C) daha yüksek değere ulaşılmıştır.

Çay atığının gazlaştırılması ve elde edilen gaz ürün analizleri ile detaylı çalışma mevcut olmadığından, çay atığının benzer içeriğine sahip tütün atığı ve çay atığının bileşiminde yüksek miktarda bulunan lignin ve selülozun gazlaştırılması ile ilgili literatür bilgileri ile kıyaslama yapılmıştır (Çizelge 5.1)

Çizelge 5.1. Literatürde farklı biyokütlelerin gazlaştırılması ile elde edilen H₂ verimleri

Hammadde	Katalizör	Yöntem	T (°C)	t (dk)	H ₂ verimi	Kaynak
Tütün Atığı	NiO	Buhar+azot ile gazlaştırma	950	30	34 mol/kg	Yang vd., 2012
	Dolomit				27,50 mol/kg	
Çam kerestesi	Aktif kömür	Hava ile gazlaştırma	870	-	14,73 mol/kg	Lv vd., 2007
		O ₂ +buhar ile gazlaştırma	886		21,89 mol/kg	
Selüloz	-	Hava+buhar gazlaştırma	900	90	Molce %28,70	Hanaoka vd., 2005
Ksilen					Molce %32,40	
Lignin					Molce %32,10	
Lignin	K ₂ CO ₃	SKSG	650	50	2,86 mol/kg	Kang vd., 2016
	Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃				2,15 mol/kg	
Selüloz	K ₂ CO ₃				2,12 mol/kg	
	Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃				1,90 mol/kg	
Baklagil sapı	Dolomit	Buhar ile gazlaştırma	850		%40,30	Wei vd., 2007
Çam talaşı					%36,80	
Selüloz:ksilen:lignin 4:1:1	Ticari Ni	SKSG	350	20	5,33 mol/kg	Yoshida vd., 2001
Selüloz:ksilen:lignin 1:4:1					3,64 mol/kg	
Çay atığı	K ₂ CO ₃	Hava ile gazlaştırma	650	15	2,79 mol/kg	Mevcut çalışma
	Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃				5,30 mol/kg	
	K ₂ CO ₃	Hava ile gazlaştırma	850		3,54 mol/kg	
	Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃				6,26 mol/kg	
	K ₂ CO ₃	Hava+buhar gazlaştırma			48,76 mol/kg	
	Ni-CeO ₂ /Al ₂ O ₃				29,71 mol/kg	
	K ₂ CO ₃	Azot+buhar gazlaştırma			31,37 mol/kg	

Çizelge 5.1’de çeşitli biyokütle ve biyokütle bileşenlerinden hava, hava+buhar, O₂+buhar ortamında gazlaştırma ve SKSG yöntemleri ile hidrojen zengin gaz ürün elde etmek için gerçekleştirilen çalışmalar ve elde edilen H₂ verimleri görülmektedir.

Lv ve arkadaşları (2007) çam kerestesini hava ve O₂+buhar ortamında aktif kömür varlığında ayrı ayrı gazlaştırarak 870 ve 886°C’de sırası ile 14,73 ve 21,89 mol H₂/kg biyokütle H₂ verimi elde etmişlerdir. Bu çalışmada 850°C’de Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü varlığında hava ve hava+buhar ortamında sırası ile 6,26 ve 29,71 mol H₂/kg çay atığı H₂ verimine ulaşılmıştır. Hava+buhar ortamında Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü ile daha düşük sıcaklıkta daha yüksek H₂ verimi elde edilmiştir.

Yang ve arkadaşları (2012) tütün atığını 950°C’de NiO ve dolomit katalizörleri varlığında buhar+azot ortamında 30 dakika süresince gazlaştırarak sırası ile 34 ve 27,50 mol H₂/kg tütün atığı H₂ verimi elde etmişlerdir. Bu çalışmada çay atığının buhar+azot ortamında 850°C’de K₂CO₃ varlığında 15 dk süresince gazlaştırılması ile 31,37 mol H₂/kg çay atığı H₂ verimi elde edilmiştir. Daha düşük sıcaklık ve sürede yaklaşık bir değere ulaşılmıştır. Çay atığının 850°C’de hava+buhar ortamında Ni-CeO₂/Al₂O₃ ile 15 dakika süresince gazlaştırılması ile 29,71 mol H₂/kg çay atığı H₂ verimi elde edilmiştir. Aradaki fark sıcaklık farkından kaynaklanmaktadır.

Çay atığı lignince zengin olduğundan ligninin direk gazlaştırılması çalışmaları ile kıyaslama yapılmıştır. Kang ve arkadaşları (2016) lignini K₂CO₃ ve Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörleri varlığında süperkritik su ortamında 650°C’de gazlaştırarak sırası ile 2,86 mol H₂/kg lignin ve 2,15 mol H₂/kg lignin H₂ verimi elde etmişlerdir. Çay atığının 650°C’de hava ile gazlaştırma reaksiyonunda sol-jel yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak 5,30 mol H₂/kg çay atığı olarak elde edilen H₂ veriminin ligninin Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak süperkritik su ortamında gazlaştırılması ile elde edilen H₂ verimlerinden yüksek olduğu görülmektedir.

Çalışma kapsamında çay atığının gazlaştırılması ile gaz ürün karışımı elde edilmiştir. Gaz karışımından hidrojeni ayırmak maliyetli bir işlemdir. Çay atığının gazlaştırılması ile elde edilen gaz ürün karışımından ısıl değeri olmayan CO₂ ve havanın içerisindeki N₂ uzaklaştırılarak gaz ürün karışımı direk yakıt olarak kullanılabilir.

Çay atığının gazlaştırılması reaksiyonlarında yan ürün olarak elde edilen sıvı ürünler de yakıt olarak kullanılabilir. Ayrıca sıvı ürünlerin çoğunlukla fenolik bileşikler

ve kafeinden oluştuğu görülmüştür. Fenolik bileşikler gıda sanayide ve eczacılık alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle sıvı ürün fraksiyonlanarak çeşitli alanlarda değerlendirilebilir.

Çay atıklarından hidrojen zengin gaz ürün elde edilmesi ve bu amaç doğrultusunda heterojen katalizör sentezlenmesi hedeflenen bu çalışmada ulaşılan sonuçlar aşağıda özetlenmektedir.

- Ni/Al₂O₃ ve Ni-CeO₂/Al₂O₃ heterojen katalizörleri birlikte emdirme ve sol-jel yöntemleri ile sentezlenmiş olup sol-jel yöntemi ile daha yüksek yüzey alanına sahip katalizör elde edilmiştir.
- XRD ve TGA analiz sonuçlarına bakılarak birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün sol-jel yöntemi ile sentezlenen katalizöre göre daha yüksek kristaliniteye sahip olduğu ve kütle kaybının sol-jel yöntemi ile sentezlenen katalizörden daha az olduğu görülmüştür.
- Sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri çay atığının hava, azot+buhar ve hava+buhar ortamında gazlaştırılması reaksiyonlarında belirlenmiştir. Hidrojen zengin gaz ürün karışımı eldesi için en uygun reaksiyon koşulları belirlenmiştir. Çalışmalar sonucunda en uygun reaksiyon koşulları 850°C sıcaklık, 15 dk reaksiyon süresi, %20 katalizör oranı ve 3 L/sa hava akış hızı olarak belirlenmiştir.
- Hava ile gazlaştırma reaksiyonlarında en yüksek H₂ verimlerine emdirme yöntemiyle sentezlenen, %30 Ni içeren Ni/Al₂O₃ ile birlikte emdirme ve sol-jel yöntemleriyle sentezlenen ve %40 CeO₂ içeren Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörleri kullanılarak 850°C sıcaklıkta sırası ile 5,96, 5,94 ve 6,26 mol H₂/kg çay atığı olarak ulaşılmıştır. K₂CO₃ ile elde edilen 3,54 mol H₂/kg çay atığı H₂ verimi Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörleri ile yaklaşık iki katına yükselmiştir.
- Buhar ile gazlaştırma reaksiyonlarında en yüksek H₂ verimine (48,76 mol H₂/kg çay atığı) 850°C sıcaklıkta K₂CO₃ varlığında ulaşılmış olup sol-jel yöntemiyle sentezlenen %40 CeO₂ içeren Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü ile 29,71 mol H₂/kg çay atığı H₂ elde edilmiştir.
- CeO₂ yükleme oranının etkisini gözlemek için yapılan parametrik çalışma sonucunda sol-jel yöntemi ile sentezlenen katalizörde H₂ ve CO veriminde %30 yükleme oranından sonra önemli bir artış gözlenmemiştir. Bu nedenle H₂ ve CO verimleri açısından %30 CeO₂ içeren Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü uygun

bulunmuştur. Isıl değeri yüksek olan CH₄ verimi ve ürün karışımının tar içeriği göz önüne alındığında %40 CeO₂ içeren Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörünün daha iyi aktivite gösterdiği belirlenmiştir. H₂ verimi açısından birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen ve %40 CeO₂ içeren Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü diğer CeO₂ içeriklerine göre uygun katalizör olarak belirlenmiştir.

- H₂'in yanında CH₄ verimini de önemli ölçüde artırması ve tar miktarının azaltılmasında etkin olması sebebiyle sol-jel yöntemi ile sentezlenen katalizörün aktivitesinin birlikte emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizörden yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.
- Ni-CeO₂/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak yukarı akışlı reaktörlerde en büyük sorun olan tar oluşumu azaltılmıştır.
- Elde edilen sıvı ürünlerin fenolik bileşikler ve kafeince zengin olduğu görülmüştür.
- Elde edilen katı ürünlerin yapısında fazla bir değişim görülmemiş olup Al-Ni, Ce-Ni ve Al-Ce içeren bileşikler ve koklaşmadan dolayı karbon görülmüştür.

KAYNAKÇA

- Amarasinghe, I.H.A.H., Gunathilake, K.S. ve Karunaratna, K.A. (2016). Ascertaining of optimum pyrolysis conditions in producing refuse tea biochar as a soil amendment. *Procedia Food Science*, 6, 97-102.
- Basu, P. (2010). *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*, Academic Press, Elsevier.
- Brouwer, P. (2010). *Theory of XRF*, 2. Baskı, PANalytical B.V., Hollanda.
- Campanati, M., Fornasari, G. ve Vaccari, A. (2003). Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today*, 77, 299-314.
- Cao, Y., Wang, Y., Riley, T.J. ve Pan, P.W. (2006). A novel biomass air gasification process for producing tar-free higher heating value fuel gas. *Fuel Processing Technology*, 87, 343-353.
- Cortright, R.D., Davda, R.R. ve Dumesic, A.J. (2002). Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, 418, 964-967.
- Çağlar, A. ve Demirbaş, A. (2001). Hydrogen-Rich Gaseous Products from Tea Waste by Pyrolysis. *Energy Sources*, 23 (8), 739-746.
- Çağlar, A. (2004). Çay atığının katalitik pirolizi: Sıvı ürün verimi üzerine katalizörlerin etkisi. *Kastamonu Eğitim Dergisi*, 12, 385-392.
- Dean, D. (2014). Thermal gravimetric analysis. Alabama Üniversitesi, Birmingham.
- Demirbaş, A. (2002). Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalysts on hydrogen yield. *Energy Conversion and Management*, 43, 897-909.
- Demirbaş, A. (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72, 243-248.
- Deutschmann, O., Knözinger, H. Kochloefl, K. ve Turek, T. (2009). *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*, Wiley VCH Kitabevi, Weinheim.
- Dutrow, L.B. ve Clark, M.C. (2016). X-Ray Powder Diffraction, *Geochemical Instrumentation and Analysis*, Carleton Üniversitesi, Kanada.
- Dutta, P.P. ve Baruah, C.D. (2014). Gasification of tea (*Camellia Sinensis* (L.) O. Kuntze) shrubs for black tea manufacturing process heat generation in Assam, India. *Biomass and Bioenergy*, 66, 27-38.

- Dünyada ve Türkiye’de Çay Sektörü & Dünyada Çay Sektöründeki Son Gelişmeler, Doğu Karadeniz İhracatçılar Birliği Genel Sekreterliği, Trabzon, 2013.
- Glusker, P.J., Lewis, M. ve Rossi, M. (1994). *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*, VCH Kitabevi, New York.
- Goldstein, I.J., Newbury, E.D., Joy, C.D., Lyman, E.C., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L. ve Michaler, R.J. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3. Baskı, Kluwer Academia/Plenum Kitabevi, New York.
- Goodhew, J.P., Humphreys, J. ve Beanland, R. (2001). *Electron Microscopy and Analysis*, 3. Baskı, Taylor & Francis, Londra.
- Guo, F., Dong, Y., Dong, L. ve Guo, C. (2014). Effect of design and operating parameters on the gasification process of biomass in a downdraft fixed-bed: An experimental study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 5625-5633.
- Gupta, A. ve Balomajumder, C. (2015). Removal of Cr (VI) and phenol using water hyacinth from single and binary solution in the artificial photosynthesis chamber. *Journal of Water Process Engineering*, 7, 74-82.
- Gupta, B.R. (2008). *Hydrogen Fuel: Production, Transport and Storage*, CRC Press, Londra.
- Güllü, D. (2010). Effect of catalyst on yield of liquid products from biomass via pyrolysis. *Energy Sources*, 25, 753-765.
- Hagen, J. (2006). *Industrial Catalysis A Practical Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, Almanya.
- Hanaoka, T., Inoue, S., Uno, S., Ogi, T. ve Minowa, T. (2005). Effect of woody biomass components on air-steam gasification. *Biomass and Bioenergy*, 28, 69-76.
- Helrich, K. (1990). Official Method of Analysis of the AOAC. *Association of Official Analytical Chemists*, Rockville.
- Hosseini, M., Dincer, I. ve Rosen, MA. (2012). Steam and air fed biomass gasification: Comparisons based on energy and exergy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 16446-16452.

- Inal, G.I., Holmes, M.S., Banford, A. ve Aktaş, Z. (2015). The performance of supercapacitor electrodes developed from chemically activated carbon produced from waste tea. *Applied Surface Science*, 357, 696-703.
- Kang, K., Azargohar, R., Dalai, K.A. ve Wang, H. (2016). Hydrogen Production from lignin, cellulose and waste biomass via supercritical water gasification: Catalyst activity and process optimization study. *Energy Conversion and Management*, 117, 528-537.
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A. ve Sakata, Y. (2005). Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment. *Fuel*, 84, 875-884.
- Kimura, T., Miyazawa, T., Nishikawa, J., Kado, S., Okumura, K., Miyao, T., Naito, S., Kunimori, K. ve Tomishige, K. (2006). Development of Ni catalysts for tar removal by steam gasification of biomass. *Applied Catalysis B: Environmental*, 68, 160-170.
- Kung, H.H. ve Ko, I.E. (1996). Preparation of oxide catalysts and catalyst supports-a review of recent advances. *The Chemical Engineering Journal*, 64, 203-214.
- Li, H. ve Wang, J. (2004). Study on CO₂ reforming of methane to syngas over Al₂O₃-ZrO₂ supported Ni catalysts prepared via a direct sol-gel process. *Chemical Engineering Science*, 59, 4861-4867.
- Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C. ve Lu, Q. (2004). Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. *Fuel Processing Technology*, 85, 1201-1211.
- Li, X., Li, F., Jin, Y. ve Jiang, C. (2015). The uptake of uranium by tea wastes investigated by batch, spectroscopic and modeling techniques. *Journal of Molecular Liquids*, 209, 413-418.
- Lu, Y., Li, S. ve Guo, L. (2013). Hydrogen production by supercritical water gasification of glucose with Ni-CeO₂/Al₂O₃: Effect of Ce loading. *Fuel*, 103, 193-199.
- Lucas, C., Szewczyk, D., Blasiak, W. ve Mochida, S. (2004). High-temperature air and steam gasification of densified biofuels. *Biomass and Bioenergy*, 27, 563-575.
- Lv, P., Yuan, Z., Ma, L., Wu, C., Chen, Y. ve Zhu, J. (2007). Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifier. *Renewable Energy*, 32, 2173-2185.

- Machin, B.E., Pedroso, T.D., Proenza, N., Silveira, L.J., Conti, L., Braga, B.L. ve Machin, B.A. (2015). Tar reduction in downdraft biomass gasifier using a primary method. *Renewable Energy*, 78, 478-483.
- Mahmood, T. ve Hussain, T.S. (2010). Nanobiotechnology for the production of biofuels from spent tea. *African Journal of Biotechnology*, 9, 858-868.
- Marques, C.A. (2007). Sol-gel process: an overview. Lehigh Üniversitesi, A.B.D.
- Mirmoshtaghi, G., Li, H., Thorin, E. ve Dahlkuist, E. (2016). Evaluation of different biomass gasification modeling approaches for fluidized bed gasifiers. *Biomass and Bioenergy*, 91, 69-82.
- Nagaraja, M., Charles, I., Sundaresan, R., Natarajan, R. ve Srinivas, T. (2013). Energy and byproducts recovery from tea waste. *International Journal of Electrical Energy*, 1, 49-54.
- Ojolo, J.S., Abolarin, M.S. ve Adegbenro, O. (2012). Development of a laboratory scale updraft gasifier. *International Journal of Manufacturing Systems*, 2, 21-42.
- Patra, K.T. ve Sheth, N.P. (2015). Biomass gasification models for downdraft gasifier: A state of the art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 583-593.
- Perego, C. ve Villa, P. (1997). Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, 34, 281-305.
- Pinna, F. (1998). Supported metal catalysts preparation. *Catalysis Today*, 41, 129-137.
- Prins, M.J. (2005). Thermodynamic analysis of biomass gasification and torrefaction. Eindhoven Teknik Üniversitesi, Hollanda.
- Regalbuto, J. (2006). *Catalyst Preparation: Science and Engineering*, CRC Press.
- Richardson, T.J. (1989). *Principles of Catalyst Development*, 1. Baskı, Plenum Press, New York.
- Schwarz, A.J. (1995). Methods for preparation of catalytic materials. *Chem. Rev.*, 95, 477-510.
- Siblerud, R. (2001). *Our Future is Hydrogen: Energy, Environment and Economy*, New Science Publications.
- Soysa, R., Choi, S.Y., Kim, J.S. ve Choi, K.S. (2016). Fast pyrolysis characteristics and kinetic study of Ceylon tea waste. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1-8.

- Suleman, F., Dinçer, İ. ve Chaab, A.M. (2016). Comparative impact assessment study of various hydrogen production methods in terms of emissions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 8364-8375.
- Sutton, D., Kelleher, B. ve Ross, J.R.H. (2001). Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Processing Technology*, 73, 155-173.
- Tian, L., Shen, B., Xu, H., Li, F., Wang, Y. ve Singh, S. (2016). Thermal behavior of waste tea pyrolysis by TG-FTIR analysis. *Energy*, 103, 533-542.
- Tiftik, E.B. (2006). Çay Fabrikası Atığının Pirolyzi Ve Pirolyz Ürünlerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Troiano, M., Solimene, R., Salatino, P. ve Montagnaro, F. (2016). Multiphase flow patterns in entrained-flow slagging gasifiers: Physical modeling of particle-wall impact at near-ambient conditions. *Fuel Processing Technology*, 141, 106-116.
- Uzun B.B., Varol E., Ateş F., Özbay N. ve Pütün A.E. (2010). Synthetic fuel production from tea waste: Characterization of bio-oil and bio-char. *Fuel*, 89, 176-184.
- Valentini, A., Carreno, N.L.V., Leite, E.R., Gonçaves, R.F., Soledade, L.E.B., Maniette, Y., Longo, E. ve Probst, L.F.D. (2004). Improved activity and stability of Ce-promoted Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Latin American Applied Research*, 34, 165-172.
- Wang, S. ve Lu, Q.G. (1998). Role of CeO₂ in Ni-CeO₂/Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 19, 267-277.
- Wei, L., Xu, S., Zhang, L., Liu, C., Zhu, H. ve Liu, S. (2007). Steam gasification of biomass for hydrogen rich gas in a free fall reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 24-31.
- Wu, C. ve Williams, P.T. (2008). Effects of gasification temperature and catalyst ratio on hydrogen production from catalytic steam pyrolysis-gasification of polypropylene. *Energy and Fuels*, 22, 4125-4132.
- Yağmur, E., Ozmak, M. ve Aktaş Z. (2008). A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. *Fuel*, 87, 3278-3285.
- Yang, Y., Jin, S., Lin, Y., Huang, S. ve Yang, H. (2012). Catalytic gasification of tobacco rob in steam-nitrogen mixture: Kinetic study and fuel gas analysis. *Energy*, 44, 509-514.

- Yang, S., Wu, Y., Aierken, A., Zhang, M., Fang, P., Fan, Y. ve Ming, Z. (2016). Mono/competitive adsorption of Arsenic (III) and Ni (II) using modified green tea waste. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 60, 213-221.
- Yoshida, T. ve Matsumura, Y. (2001). Gasification of cellulose, xylan and lignin mixtures in supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 5469-5474.
- <http://www.mnecevre.com/cay-atiklarinin-degerlendirilmesi-2>, Erişim Tarihi: 2016.
- <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet/surface-area-bet-theory/>, Erişim Tarihi: 2016.
- <http://www.taek.gov.tr/malzeme-teknolojisi/595-taramali-elektron-mikroskobu-semben-nasil-calisir.html> Erişim Tarihi: 2016.