

SÜRDÜRÜLEBİLİR HİDROJEN ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ: BİYOKÜTLE TEMELLİ YAKLAŞIMLAR

Kübra Al¹, Ezgi Bayrakdar Ateş^{1,2*}

¹ Yalova Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, 77200, YALOVA

² Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 77200, YALOVA

Öz

Önemli bir enerji taşıyıcısı olan hidrojen doğal bir enerji kaynağı olmayıp, başta doğalgaz olmak üzere su, kömür ve biyokütle kullanılarak üretilmektedir. Son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalarda araştırmacılar mevcut hidrojen üretim kaynak ve teknolojilerinin geliştirilmesine alternatif olarak, sürdürülebilir hidrojen üretimi ve çevre dostu çözümlere yönelmiştir. Sürdürülebilir enerji teknolojilerinin gelişimi ve enerji arz güvenliğinin yenilenebilir kaynaklarla sağlanmasının gerekliliği olarak biyokütle temelli hidrojen üretim teknolojisi bu çalışmada araştırılmıştır. Biyokütle hammaddesinin hidrojene dönüştürülmesinin önemini vurgulandığı bu çalışmada biyokütle esaslı hidrojen üretim termokimyasal, biyolojik ve elektrokimyasal dönüşüm yöntemleri olarak üç temel başlık ve bunlar içerisindeki farklı yöntemler üzerinden incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, sürdürülebilir hidrojen, biyohidrojen, termokimyasal dönüşüm, biyolojik dönüşüm

SUSTAINABLE HYDROGEN PRODUCTION TECHNOLOGIES: BIOMASS-BASED APPROACHES

Extended Abstract

Hydrogen, an important energy carrier, is not a natural energy source but is produced using natural gas, water, coal, and biomass. In recent years, researchers have turned to sustainable hydrogen production and environmentally friendly solutions as an alternative to the development of existing hydrogen production sources and technologies. The necessity of developing sustainable energy technologies and ensuring energy supply security with renewable resources is investigated in this study, biomass-based hydrogen production technology. In this study, in which the importance of converting biomass raw materials to hydrogen is emphasized, hydrogen production from biomass is examined under three main headings: thermochemical, biological and electrochemical conversion methods and different methods within them. While thermochemical processes are explained as pyrolysis, gasification, and supercritical water, biological processes are examined in four groups as direct fermentation, indirect fermentation, photo fermentation, and dark fermentation. The electrochemical process is specified as PEM and MEC. Although literature studies mostly use thermochemical methods for hydrogen production, it is important to work with biological processes for longer-term sustainable results. Thermochemical processes are very high-efficiency processes and the development and use of suitable catalysts greatly affect the yield. The use of catalysts also reduces tar formation, which is very important for process efficiency. In particular, removing or significantly reducing tar, which is one of the biggest problems of biomass-based thermochemical processes, is important in making biomass-based hydrogen production processes more sustainable. Optimizing the process conditions in biological processes, making arrangements to make production economical, and increasing the efficiency of the amount of hydrogen produced by these methods are among the main objectives. In biological processes, hydrogen production by dark fermentation and photo fermentation methods comes to the fore. These methods, which have a lower efficiency compared to thermochemical methods in terms of hydrogen yields, are not yet economical compared to thermochemical processes.

Key Words: Biomass, sustainable hydrogen, biohydrogen, thermochemical conversion, biological conversion

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author):

Ezgi BAYRAKDAR ATEŞ; Yalova University, Engineering Faculty,
Department of Energy Engineering,
77200, Yalova-Turkey.

Geliş (Received) : 11.04.2022

Kabul (Accepted) : 19.07.2022

Basım (Published) : 31.07.2022

1. Giriş

Günümüzde enerji ihtiyacının büyük bir kısmı odun, kömür, petrol ve doğal gaz gibi yenilenemeyen enerji kaynaklarından karşılanmaktadır (Kalinci vd., 2009). Artan petrol fiyatları ve bu kaynakların kullanımına bağlı iklim değişikliği sorunları ile yakın gelecekte bu kaynakların azalmasının beklenmesi gibi nedenlerden dolayı alternatif enerji kaynakları arayışı her geçen yıl artmaktadır (Effendi vd., 2008). Fosil yakıtlara alternatif olarak kullanılacak önemli enerji bir taşıyıcısı olan hidrojen tüm maddelerin yaklaşık %75'ini oluşturur ve doğada en bol bulunan element olarak tanımlanmaktadır (Baykara, 2018). Küresel hidrojen üretimi yaklaşık 7,7 EJ yıl⁻¹ olup, 2050 yılına kadar 10 EJ yıl⁻¹ değerine yükselmesi öngörülmektedir (Hydrogen Council, 2017). Enerji depolama kapasitesi çok yüksek olan hidrojenin 1 kg'ında yaklaşık 120 MJ (33,33 kWh) enerji içerdiği ve çoğu geleneksel enerji kaynağının iki katını aştığı belirtilmektedir (Hwang, 2014; Becherif vd., 2015). Hidrojen yakıt olarak depolanabilir, ayrıca ulaşımda, yakıt hücreleri kullanan elektrik üretim sistemlerinde, içten yanmalı motorlarda veya türbinlerde kullanılabilir (Marbán & Valdés-Solis, 2007; Rand, 2011).

Hidrojen, çeşitli yöntemlerle farklı kaynaklardan üretilebilir ve yakıt olarak yakıldığında ya da elektriğe dönüştürüldüğünde yalnızca atık olarak su üretir. Bu nedenle çevre dostu olarak nitelendirilen hidrojen gelecek vadeden alternatif bir enerji kaynağı olup, son yıllarda tüm dünyada daha fazla ilgi görmektedir (Wang & Wan, 2009; Dong vd., 2017; Akubo vd., 2019). Hidrojenin tercih edilmesinin en büyük nedenleri; (i) evrende en bol bulunan element olması (ii) bilinen en yüksek yakıt içeriğine sahip en hafif element olması (iii) sürdürülebilir olması (iv) zehirli olmaması ve (v) petrol, doğal gaz ve kömürden farklı olarak çevre dostu olması olarak sıralanmaktadır (Abe vd., 2019; Dong vd., 2017).

H₂ üretim teknolojilerinin %96'sı yenilenemez kaynaklara dayanmaktadır ve petrol (%30) ve doğal gaz (%48) reformasyonu ardından kömür gazlaştırma (%18) en çok kullanılan süreçlerdir (IEA, 2015). Hidrojen üretim yöntemleri elektrokimyasal, termokimyasal, fotokimyasal, radyokimyasal, biyokimyasal ve hibrit olarak sınıflandırılabilir. Sürdürülebilir hidrojen yöntemleri açısından değerlendirildiğinde ise fosil yakıt dekarbonizasyonu, hidrojen sülfür ayrışması, biyokütle dönüşümü, atıktan hidrojen eldesi, suyun ayrıştırılması ve hibrit olarak gruplandırılmaktadır (Acar & Dincer, 2018). Sürdürülebilir hidrojen kaynakları ve yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilen hidrojen üretiminin daha çevreci ve temiz olması amaçlanmaktadır. Sürdürülebilir enerji kaynaklarının büyük çoğunluğunu yenilenebilir enerji kaynakları oluşturmaktadır (Dincer vd., 2021).

Türkiye'de tamamen yenilenebilir enerji kullanılarak hidrojen üretimi gerçekleştirilebilecek potansiyel mevcut olup, dolayısıyla hidrojen ekonomisinde sıfır bağımlılıkla üretim gerçekleştirilebilir. Bu durum enerji arz ve güvenliği açısından çok önemli bir avantajdır. Ülkemizde 2030 yılına kadar hidrojene geçiş sürecinin başarıyla gerçekleşmesi durumunda yaklaşık olarak 250 milyar TL'lik bir gelir hedefi bulunmaktadır. Hidrojen ekonomisinin sağlanması beklenen önemli bir avantajı da yaklaşık 170.000 istihdam olup, enerji sektöründe yeni bir çalışma alanı oluşturulmasıdır. Üretilen hidrojenin 2030 yılına kadar doğal gaz tercih edilen tüm alanlarda doğal gaza hacimsel olarak %20 hidrojen karıştırılması hedeflenmektedir. Gerçekleştirilen analiz sonuçlarına göre CO₂ emisyonlarının %18,5 azalması, NO_x ve SO₂ emisyonlarının da %17,5 ve %16,6 oranında azalması öngörülmektedir. Bu önemli çevresel kazanım, hidrojenin karbonsuz olması, kükürt ve azot gibi bileşenleri yapısında ihtiva etmemesi sayesinde (Dincer vd., 2021). Ayrıca hidrojenin üretildiği kaynak da sürdürülebilir bir kaynak ise çevresel açıdan çok daha önemli avantajlar sağlanması söz konusu olabilecektir.

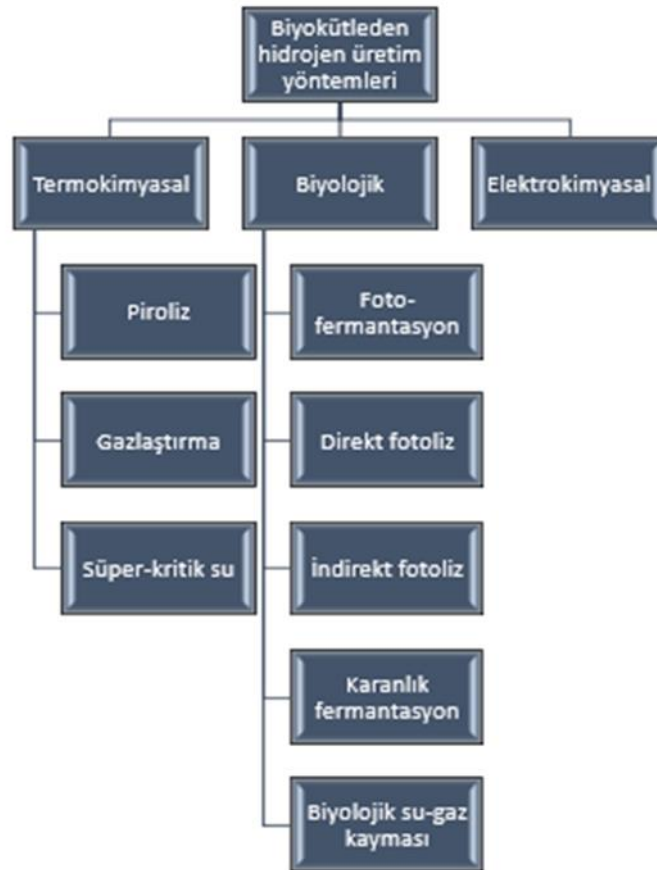
Sürdürülebilir kaynaklar arasında yer alan biyokütlenin popülaritesi büyük miktarda bulunan yenilenebilir bir enerji kaynağı olması ve karbon nötr bir enerji kaynağı olması nedeniyle artmaktadır. Enerji bitkileri, tarımsal kalıntılar, organik atıklar, biyorafinerilerden gelen yan ürünler, gıda endüstrisi tarafından üretilen atıklar ve belediye katı atıklarının biyolojik olarak parçalanabilen fraksiyonu gibi ucuz ve gıda dışı hammaddeler önemli biyokütle kaynakları olup, bol miktarda bulunmaktadır (Dong vd., 2017). Özellikle atıkların hammadde kaynağı olarak değerlendirilmesi açısından da bakıldığında biyokütlenin kullanılması çevresel sorunların önlenmesi açısından da oldukça büyük bir avantaja sahiptir (Setiabudi vd., 2020; Prasertcharoensuk vd., 2019). Bu sayede, farklı biyokütle esaslı kaynaklar hidrojen üretimi için kullanılarak çevreci ve sürdürülebilir hidrojen üretim stratejileri geliştirme dolayısıyla sürdürülebilir kalkınma yolunda önemli bir adım atılmaktadır (Zhao vd. 2021). Önemli bir sürdürülebilir hidrojen üretim hammaddesi olan biyokütle, bol miktarda karbon, oksijen ve hidrojen içeren organik maddeler içerir. Biyokütledeki H elementinin kütle oranı ~%6'dır ve bu, 1 kg biyokütle tarafından üretilen 0,672 m³ gaz halindeki hidrojene eşdeğerdir ve biyokütlenin toplam enerjisinin %40'ından fazlasını oluşturur (Cao vd., 2020). Bu değer biyokütlenin hidrojen üretimi için önemli bir kaynak olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir (Prasertcharoensuk vd., 2019). Literatürde birçok derleme ve araştırma çalışması hidrojenin farklı biyokütle örneklerinden farklı yöntemlerle üretilebileceğini göstermektedir. Genel

olarak, hidrojen biyokütleden iki yolla üretilebilir: (1) doğrudan üretim yolları ve (2) depolanabilir ara maddelerin dönüştürülmesi (Balat & Kırtay, 2010; Setiabudi vd., 2020). Doğrudan üretim yöntemleri termokimyasal gazlaştırma, piroliz (Prasertcharoensuk vd., 2019) ve anaerobik parçalanma olarak sınıflanmaktadır (Balat & Kırtay, 2010). İkinci grup ise biyokütle pirolizi ve gazlaştırılması ile üretilen biyo-yağın buharla yeniden şekillendirilmesi sürecinden oluşmaktadır (Ni vd., 2006). Sürdürülebilir hidrojen üretiminin sağlanması için piroliz ve gazlaştırma süreçleri hali hazırda uzun bir süredir geliştirilmiş ve kullanılmaktadır (Dong vd., 2017).

Bu çalışmada biyokütle esaslı hidrojen üretimleri farklı güncel çalışma ve örneklerle desteklenerek incelenmektedir. Proses şartları, hidrojen üretim verimleri farklı yöntemler için değerlendirilirken, bu verilen bilgilerle bu yöntemlerin pratikte uygulanmasına yol göstericilerden biri olması hedeflenmektedir. Bu çalışma kapsamında incelenen yöntemler sürdürülebilir hidrojen üretimi için biyokütlenin önemli bir alternatif olduğunu göstermektedir.

2. Termokimyasal Dönüşüm

Hidrojen üretimi için termokimyasal süreçler, genellikle hidrokarbonlardan veya sudan hidrojeni serbest bırakan termal destekli kimyasal reaksiyonları içermektedir (Dong vd., 2017). Termokimyasal işlemin en önemli avantajı, toplam verimliliğinin (termalden hidrojene) daha yüksek (%52) ve üretim maliyetinin daha düşük olmasıdır (Balat, 2010). Biyokütle temelli termokimyasal hidrojen üretimi için başlıca (i) piroliz, (ii) geleneksel gazlaştırma (iii) süper-kritik su olarak üç yöntem kullanılmaktadır. Termokimyasal ve biyolojik bütün biyokütleden hidrojen üretim yöntemleri Şekil 1’de verilmektedir.



Şekil 1. Biyokütleden hidrojen üretim yöntemleri

2.1. Piroliz

Piroliz süreci oksijensiz ortamda 100-500 kPa basınç ve 500-800 K sıcaklıkta biyokütlenin ısıtılarak katı, sıvı ve gaz fazında ürünlere dönüştürülmesidir (Demirbas, 2009; Kumar & Strezov, 2021). Piroliz işlemi uygulanma süresine bağlı olarak yavaş, hızlı ve flaş olmak üzere üç farklı türde uygulanmaktadır. Biyokütlenin yavaş pirolizinde yüksek miktarda kömür üretirken, hızlı pirolizde ise yüksek sıcaklıkta gaz ve düşük sıcaklıkta katran üretilmektedir (Bridgwater, 2003). Yavaş pirolizde ana ürün kömür olduğu için bu yöntem hidrojen üretiminde tercih edilmemektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde lignoselülozik temelli piroliz işlem koşullarının verim ve süreç özellikleri üzerindeki etkilerine odaklanan detaylı araştırmalar yapıldığı tespit edilmiştir. Piroliz sürecinin önemli parametreleri olan sıcaklık (Mazlan vd., 2015; Yang vd., 2016; Bordoloi vd., 2016; Tan vd., 2017), ısıtma hızı (Chen vd., 2016; Morali vd., 2016; Yorgun & Yıldız, 2015; Varma & Mondal, 2017), buhar kalma süresi (Morali vd., 2016; Jourabchi vd., 2014; Ly vd., 2016; Morali & Şensöz, 2015) ve ayrıca hammaddenin parçacık boyutu (Varma & Mondal, 2017; Shirley vd., 2016) gibi farklı parametrelerinin ürün üzerindeki etkilerinin incelendiği çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, gerçekleştirilen bu çalışmalarda piroliz ürünlerinin fizikokimyasal özellikleri ile gazlaştırma yöntemiyle sentez gazı/hidrojen üretimi için gerekli olan piroliz işlemindeki süreç parametreleri arasında herhangi bir korelasyon kurulmadan pirolizi tek bir işlem olarak kabul edilerek incelenmiştir. Bu araştırma çalışmalarından farklı olarak, Prasertcharoensuk vd. (2019) iki aşamalı gazlaştırma yöntemiyle piroliz koşullarının sentetik gazın kalitesi ve katran oluşumu açısından gazlaştırma işlemine etkisini araştırmışlardır. Wang vd. (2022) de çalışmalarında uçucu maddelerin ikincil pirolizinin üretilen hidrojen miktarını artırdığını vurgulamışlardır. Benzer şekilde literatür incelendiğinde birçok çalışmada, üretilen sentez gazının hidrojen içeriğini zenginleştirmek için piroliz ve gazlaştırma süreçlerinin birlikte kullanılacak şekilde entegre edildiği görülmektedir (Li vd., 2022a; Pandey vd., 2019; Chen vd., 2015; Jin vd., 2018; Akubo vd., 2019; Yang vd., 2021; Dong vd., 2017). Piroliz süreçlerinin ürünleri ve genel operasyon koşulları Tablo 1’de verilmektedir.

Tablo 1. Piroliz süreci ürünleri ve operasyon koşulları (Balat vd., 2009; Jahiril vd., 2012).

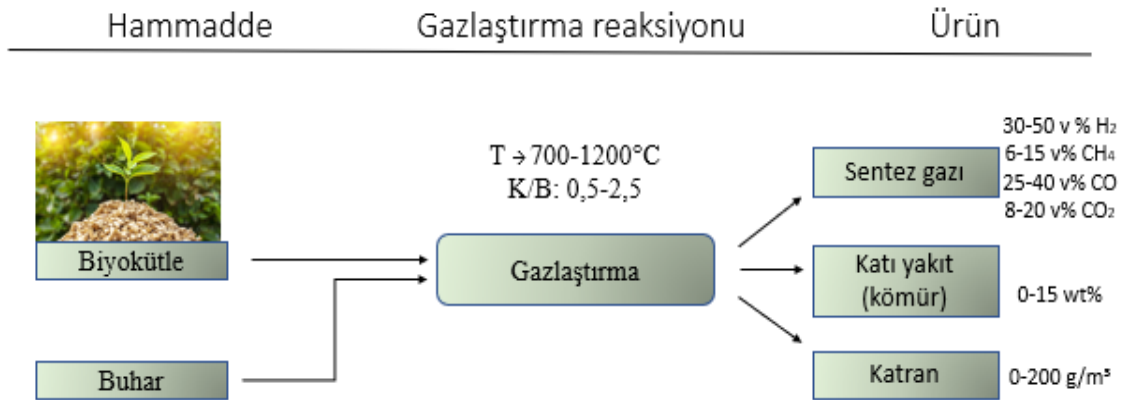
Piroliz Türü	Sıcaklık (°C)	Kalma Süresi	Isıtma Hızı (°C s ⁻¹)	Ana Ürün
Yavaş	55-950	Uzun (5-30dk)	Düşük (10)	Gazlar, char, biyo-yağ
Hızlı	850-1250	Kısa (0.5-2s)	Yüksek (100)	Biyo-yağ, gazlar, char
Flaş	1050-1300	Çok kısa (<0.5s)	Çok yüksek (>500)	Gazlar ve biyo-yağ

Hızlı piroliz yüksek sıcaklıkta çok kısa kalma sürelerine sahip olduğu için daha yüksek hidrojen üretimi sağlanmaktadır (Elliott vd., 1991). Hızlı piroliz ürünleri tüm gaz, sıvı ve katı fazlarda bulunabilir. Gaz halindeki ürünler, piroliz için biyokütlenin organik yapısına bağlı olarak H₂, CH₄, CO, CO₂ ve diğer gazları içermektedir (Jalan & Srivastava, 1999; Wang vd., 2022). Biyoyakıt üretimi için piroliz işlemleri uygulansa da uygun alıkonma süresinde ve yüksek sıcaklık koşullarında hızlı piroliz yoluyla doğrudan biyokütle temelli hidrojen üretilmektedir (Hosseini vd., 2015; Ni vd., 2006). Hızlı piroliz, biyokütlenin ayrışmasından önce biyokütlenin en yüksek sıcaklığa hızlı bir şekilde ısıtılması sürecidir. Bu süreçte biyokütle, buhar, katran ve kömüre dönüştürülmekte ve ardından yoğunlaşabilir buhar, biyo-yağ adı verilen sıvı yakıtı yoğunlaştırılmaktadır. Yoğunlaştırılmayan ürünler ise hidrojen, karbon monoksit gibi gaz halindeki ürünlerdir (Pandey vd., 2019). Gaz halindeki bileşendeki hidrojen konsantrasyonu, tepe sıcaklığı yükseltilerek veya katalizör dahil edilerek artırılabilir. Kömür oluşumunu azaltmak ve sıvı verimini artırmak için flaş piroliz önerilir. Aynı zamanda yüksek sıcaklıktaki reaksiyon süreci nedeniyle bu yöntem hidrojen üretimini de artırmaktadır (Pandey vd., 2019). Bu bağlamda genel olarak bakıldığında piroliz işlemi etkileyen önemli faktörler şu şekilde sıralanmaktadır: (i) Biyokütlenin boyutunun küçük olması sayesinde, yüksek ısı akışı ve ısıtma hızının da yardımıyla hidrojen gazı veriminin artması söz konusu olmaktadır. (ii) Pirolizin reaksiyon sıcaklığı artışı üretilen hidrojen miktarını artırmaktadır. Hidrojenin yüzde verimi, daha yüksek bir sıcaklıkta daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Başka bir ifadeyle, hidrojen konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ile büyük oranda doğrusal olarak değişmektedir. Li vd. (2017), piroliz reaksiyonu sıcaklığını 400°C'den 500°C'ye yükselterek hidrojen gazı verimini artırmıştır. (iii) Çalışma sırasında, pirolizde kalma süresinin yakıtın farklı bileşenlerinin oluşması üzerinde nominal bir etkisi olduğu görülmektedir. Hidrojen üretimi, alıkonma süresi ile artar ve belirli bir alıkonma süresinde optimum değere ulaşır (Pandey vd., 2019). Biyokütlenin kalma süresi hidrojen üretimine olumlu bir etkide bulunurken, katran oluşumunu ve katranın ürün dağılımını da önemli ölçüde etkilemektedir. Katranın varlığı piroliz verimini düşürürken, CO₂'nin varlığı H₂ konsantrasyonunu azaltmaktadır (Wang vd., 2022; Gupta vd., 2021; Kwon vd., 2019; Yang vd., 2019; Guo vd., 2016; Zhao vd.,

2021). Buna ek olarak termokimyasal süreçler açısından ürün verimini artıran önemli bir parametre olan katalizör kullanımı da hem gaz üretimini hem de üretim hızını artırmak açısından çok büyük bir öneme sahiptir. Demirbas 2002, biyokütle piroliz işleminde katalizör kullanılarak %91 enerji dönüşüm verimliliği ile ağırlıkça %12,65'lik hidrojen verimi elde etmiştir. Buna ek olarak, katran ve CO₂'nin katalizör varlığında uzaklaştırılarak hidrojen verimini artırmak, biyokütle pirolizi ile H₂ üretim teknolojisini geliştirmenin ana hedeflerindedir (Yang vd., 2018; Lopez vd., 2020; Zhao vd., 2018; Wang vd., 2022). Uçucu maddelerin katalizör yüzeyindeki kimyasal reaksiyonları, biyokütle katalitik pirolizinden H₂ üretimi için katran katalitik parçalamaya, su gazı kayması, metan reformasyonu ve karbon indirgemesi adımlarından oluşmaktadır (Leng vd., 2018; Wang vd., 2022). Biyokütle katalitik pirolizi için gözenekli seramikler (Quan vd., 2018), olivin (Tursun vd., 2019), dolomit (Valle vd., 2020), alkali metaller (Dang vd., 2020) ve Ni esaslı katalizörler (Santamaria vd., 2020;) gibi farklı katalizör sistemleri geliştirilmiştir (Dong vd., 2017). Literatür çalışmaları incelendiğinde çoğunlukla Ni esaslı alümina destekli katalizörlerin kullanıldığı görülmektedir (Pandey vd., 2019; Blanquet & Williams, 2021; Wang vd., 2022; Akubo vd., 2019). Hidrojen verimini arttırmada diğer katalizörlere kıyasla daha yüksek bir etkiye sahip olan Ni esaslı katalizörler için verilen çalışma aralığında elde edilen maksimum H₂ üretimi 29,78 g kg⁻¹'dir. (Pandey vd., 2019). Nikel katalizörler ile ilgili en önemli sorun yüksek reaksiyon sıcaklıklarında katalizör yüzeyinde kok oluşumunun meydana gelmesi ve buna bağlı olarak katalitik aktivite ve seçicilikte meydana gelen düşümedir (Blanquet & Williams, 2021; Dong vd., 2017).

2.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma, biyokütlenin çok yüksek sıcaklıkta kısmi oksidasyon yoluyla yanıcı gaz karışımına dönüştürülmesi işlemi olarak tanımlanmaktadır. Biyokütleden gazlaştırma ile hidrojen üretimi en gelecek vadeden (Li vd., 2022a; Tezer vd., 2022; Anniwaer vd., 2021) ve en geniş ticari kullanıma sahip (Salam vd., 2018) biyokütle temelli hidrojen üretim yöntemi olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte, H₂ üretimi için biyokütlenin buharla gazlaştırılması pirolize göre daha yüksek verim ve daha düşük yatırım maliyeti sağlamaktadır (Hoang vd., 2022; Anniwaer vd., 2021). Biyokütle gazlaştırması genel olarak 700-1200°C arasındaki sıcaklıklarda gazlaştırma maddesi olarak hava, oksijen, buhar veya bunların karışımları kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Gazlaştırma sonucunda H₂, CO, CO₂, CH₄ ve diğer hidrokarbonlardan oluşan gaz bir ürün meydana gelmektedir (Parthasarathy vd., 2014; Setiabudi vd., 2020; Yao vd., 2016; Pandey vd., 2019; Tezer vd., 2022; Hoang vd., 2022). Karbon monoksit daha sonra su-gaz kaydırma reaksiyonuna girer ve ilave karbondioksit ve hidrojen üretir (Shayan vd., 2018). Hidrojen açısından zengin sentez gazının üretimi için buhar kullanımının en uygun gazlaştırma maddesi olduğu genel olarak kabul edilmektedir (Cao vd., 2020; Li vd., 2022a; Blanquet & Williams, 2021; Hoang vd., 2022). Gazlaştırma sürecinde gerekli olan ek enerji ve daha yüksek sıcaklık koşulları hidrojen üretimini artırıcı etki oluşturmaktadır. Bununla birlikte süreç içerisinde katalizör kullanılması gaz verimini artırma ve gaz kalitesini iyileştirmede önemli bir faktördür (Xu vd., 2018). Alkali ve alkali toprak metaller biyokütle gazlaştırma kinetiğini geliştirmede önemli bir katalitik etkiye sahip oldukları için sıklıkla tercih edilmekte ve alkali metallerin gazlaştırma içerisindeki aktivitesi toprak metallerine göre daha yüksek olmaktadır (Anniwaer vd., 2021). Biyokütlenin gazlaştırılması yolu ile hidrojen üretiminin şematik yol ile gösterimi Şekil 2'de verilmektedir.



Şekil 2. Hidrojen üretimi için biyokütle buhar gazlaştırma işleminin şematik gösterimi (Arregi vd., 2018)

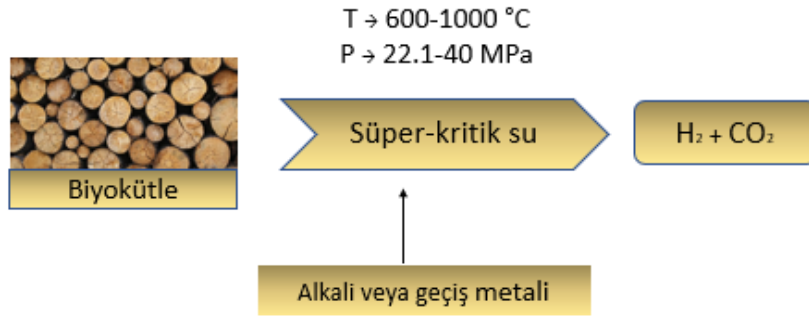
Gazlaştırmanın enerji verimliliği yanmadan daha fazladır. En önemli avantajlarından biri, biyokütle gazlaştırma işleminin işlem sırasında katran oluşumu ile başa çıkabilmesidir (Hossain vd., 2016). Biyokütle gazlaştırmasındaki ana reaksiyon adımları: (i) Biyokütlenin ısıtılması ve pirolizi ile biyokütlenin gaz, kömür ve birincil katrana dönüştürülmesi; (ii) Birincil katranın gazlara ve ikincil ve üçüncül katranlara kırılması; (iii) İkincil ve üçüncül katranların çatlaması; (iv) Piroliz sırasında oluşan kömürün heterojen gazlaştırma reaksiyonları ve homojen gaz faz reaksiyonları; (v) Yanıcı gazların piroliz ve oksidasyonu sırasında oluşan kömürün yanması olarak sıralanmaktadır (Saxena vd., 2008; Tezer vd., 2022). Hava gazlaştırma ile yüksek verimlilikte ve oksijen gerektirmeden tek ürün oluşturulduğundan, bu yöntem en yaygın kullanılan teknolojidir. Su, CO₂, hidrokarbonlar, katran ve nitrojen gazı gibi yan ürünlerle birlikte tipik ısıtma değeri 4-6 MJ Nm⁻³ olan %60'a kadar N₂ içeren düşük ısıtma değerli bir gaz üretilmektedir. Oksijenle gazlaştırma ise 10-15 MJ Nm⁻³ ısıtma değerinde daha kaliteli bir gaz vermektedir. Bu işlemde nispeten 1000-1400°C arasında bir sıcaklık söz konusu olmaktadır (Guo vd., 2022). Ancak aynı anda maliyet ve güvenlik sorunu olan bir O₂ kaynağı gerektirmesi söz konusudur. Buharla gazlaştırma ise, karbonlu malzemenin kalıcı gazlara (H₂CO, CO₂, CH₄ ve hafif hidrokarbonlar), kömür ve katrana dönüştürülmesiyle sonuçlanmaktadır. Korozyon problemlerini, katalizörlerin zehirlenmesini önlemek ve gazlaştırma işleminin genel verimliliğini artırmak için katran bileşenlerinin en aza indirilmesi gerekir (Saxene vd., 2021; Tezer vd., 2022; Abdoulmoumine vd., 2015). Verimli bir biyokütle gazlaştırma süreci için daha yüksek verim, daha ucuz hammadde, daha düşük işletme ve kurulum gibi faktörlere ek olarak çevresel etkilerin etkisinin azaltılması sağlanmalıdır (Hoang vd., 2022). Genel olarak biyokütle gazlaştırma sürecinde, özellikle katalizör deaktivasyonunun ana kaynağı katran oluşumu olup, sentez gazı üretiminin kalitesini etkilemesi nedeniyle süreç içerisinde bazı sorunlarla karşılaşmaktadır. Ek olarak, katran oluşumunun ekipmanda tıkanmalar veya kirlenme gibi gazlaştırmayı olumsuz etkileyen sonuçları da tespit edilmiştir (Setiabudi vd., 2020; Hoang vd., 2022; Abdoulmoumine vd., 2015). Bu amaçla katranın azaltılması ve nihai ürün kalitesinin korunması, kısmi oksidasyon, termal parçalama ve buhar reforming yöntemlerinin uygulanmasını gerektirmektedir (Liu vd., 2020). Bazı farklı gazlaştırma proseslerinin karşılaştırılması Tablo 2’de verilmiştir (Saxene vd., 2008; Tezer vd., 2022; Hoang vd., 2022).

Tablo 2. Farklı gazlaştırma prosesleri (Saxene vd., 2008; Tezer vd., 2022; Hoang vd., 2022).

	Hava gazlaştırma	Oksijen Gazlaştırma	Buhar Gazlaştırma
Reaktör sıcaklığı °C	900-1100	1000-1400	700-1200
Ürün ısı değeri (MJ/Nm³)	Düşük 4-5	Yüksek 10-15	Yüksek 15-20
Ürünler	CO, H ₂ , su, CO ₂	CO, H ₂ , HC, CO ₂	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , hafif hidrokarbon, katran
Ortalama gaz kompozisyon ürünü	H ₂ 15%, CO 20%, CH ₄ 2%, CO ₂ 15%, N ₂ 48%, H ₂ :CO: 0,75	H ₂ 40%, CO 40%, CO ₂ 20%, H ₂ :CO: 1	H ₂ 40%, CO 25%, CH ₄ 8%, CO ₂ 25%, N ₂ : 2%, H ₂ :CO: 1
Maliyet	Düşük	Yüksek	Orta

2.3. Süper Kritik Su

Geleneksel gazlaştırma sistemine benzer gazlar üreten süper-kritik su gazlaştırması yüksek basınçta ve 600-800°C’de gerçekleştirilmektedir (Sawai & Yamamoto, 2014). Yüksek sıcaklık ve basınçta çalışılması nedeniyle, tüm mineral içeriği ve ağır metal kalıntıda konsantrale hale gelmekte ve bu durum kaynak geri kazanımı için bir potansiyel sağlamaktadır. Süper kritik su yönteminde biyokütle; hidrojen, karbon monoksit, karbondioksit, metan ve diğer gazları üretmek için piroliz, hidroliz, yoğunlaşma ve dehidrojenasyon yoluyla ayrıştırılabilmektedir. Bu proseste su hem reaksiyon ortamı hem de reaktan görevi gördüğünden, süper kritik su gazlaştırmasından önce hammaddesi kurutmak gerekmemektedir. Bu durum enerji tüketimini önemli ölçüde azaltmakta ve maliyeti düşürmektedir (Cao vd., 2020). Bu yöntemle hidrojen üretimine ait şematik gösterim Şekil 3’te verilmektedir.



Şekil 3. Süper kritik su gazlaştırma süreci ile biyokütle bazlı hidrojen üretimi (Cao vd., 2020)

Süper kritik su ile gazlaştırmada metal katalizör olarak genellikle Ni ya da Pd, Pt, Rh ve Ru soy metaller kullanılmaktadır. (Minowa & Ogi, 1998; Yoshida vd., 2004; Yamaguchi vd., 2009; Osada vd., 2004). H₂'nin molar fraksiyonu biyokütlenin süper kritik su gazlaştırma reaksiyonu tarafından üretilen sentez gazının yaklaşık %10-60'ını oluşturmaktadır (Su vd., 2022). Gazlaştırma reaksiyonlarda sıcaklığın fazla olması; katranın yok edilmesine ve gaz verimini arttırmasıyla hidrojen verimine olumlu etkilemektedir. Buharın artması, su gazını, CO değişimi ve metan oluşum reaksiyonlarını etkilemesinden dolayı hidrojen oluşumunda önemli rol oynamaktadır (Parthasarathy & Narayanan, 2014; Tezer vd., 2022). Farklı gazlaştırma yöntemlerine ait örnek çalışmalar Tablo 3'te sunulmaktadır.

Tablo 3. Farklı gazlaştırma yöntemleri ile H₂ üretimi.

Atık türü	Reaksiyon tipi	Kataliz	Operasyon koşulları	H ₂ verimi	Referans
Küspe	Hava gazlaştırma	-	700-900°C, ≤0,35mm	3,64-29,72g kg ⁻¹	Chang vd., 2011
Ayçiçeği sapı	Süper kritik su gazlaştırma	K ₂ CO ₃	500°C, 60dk	9,68mol kg ⁻¹	Yanik vd., 2008
Ayçiçeği sapı	Süper kritik su gazlaştırma	Raney Ni	500°C, 60dk, 3°C/min	7,99mol kg ⁻¹	Yanik vd., 2008
Buğday samanı	Süper kritik su gazlaştırma	Cu/MgO	450°C, 23-28MPa, 20dk	8,13mol kg ⁻¹	Lu vd., 2019
Buğday samanı	Süper kritik su gazlaştırma	Fe/MgO	450°C, 23-28MPa, 20dk	9,20mol kg ⁻¹	Lu vd., 2019
Çay atığı	Hava gazlaştırma	%20 (w/w) kataliz K ₂ CO ₃	850°C, 15dk,	3,55mol kg ⁻¹	Ayas & Esen, 2016
Mısır koçanı	Termal olmayan ark plazma	-	Güç 13W	%52 volume	Du vd., 2015
Mısır sapı	Buharla gazlaştırma	CaO/C	650°C	8,79 mol kg ⁻¹	Siwal vd., 2020
Şeker kamışı	Buharla gazlaştırma	%10Ni - Al ₂ O ₃	750- 1050°C, buhar debi oranı 6-25ml/h	39,18 mol kg ⁻¹	Waheed vd., 2016
Buğday samanı	Buharla gazlaştırma	%15wt Ni /AC	İki aşamalı sabit yataklı reaktör, 800°C Buhar/biyokütle=4	92,08 mg/g (%64,02 vol)	Yao vd., 2016

3. Biyolojik Dönüşüm

Biyolojik dönüşüm sistemleri foto-fermentasyon, direkt fotoliz, indirekt fotoliz ve karanlık fermentasyon olarak dört başlıkta incelenmektedir (Rezaeitavabe vd., 2020; Levin vd., 2004). Her işlem, H₂ oluşumunu katalize etmek için kullanılan enzimlerin doğasına bağlıdır (Levin vd., 2004). Genellikle mikro algler ve siyanobakteriler gibi mikroorganizmalar, nitrojenazlar ve hidrojenazlar dahil olmak üzere H₂'yi sentezlemek için gerekli enzimleri üretmektedir (Larsen vd., 2004). Nitrojenazlar, adenosin trifosfattan (ATP) ve elektronlardan protonları (H⁺) azaltır ve H₂'yi serbest bırakırken, hidrojenazlar protonların hidrojene dönüşümü tersine çevrilebilir şekilde katalizlemektedir.

Termokimyasal süreçlerin aksine, biyolojik dönüşüm daha düşük sıcaklıklarda (30–60 °C) ve basınçlarda (1 atm) gerçekleşmekte ve bu durum enerji maliyetini düşürmektedir (Lepage vd., 2021; Lopez-Hidalgo vd., 2022; Wang & Yin, 2018). Hidrojenin biyolojik üretimi, geleneksel fiziksel/kimyasal hidrojen üretim yöntemlerine karşılaştırıldığında daha sürdürülebilir ve çevre dostu olarak nitelendirilmektedir (Zagrodnik & Łaniecki, 2017; Kumar vd., 2020). Biyolojik süreçler atık yönetiminde özellikle ilgi çekmekte ve tarımsal atıkların, belediye katı atıklarının veya tarımsal gıda atıklarının ve katı kalıntıların enerji içeriği yüksek bir yakıtla dönüştürülmesini sağlamaktadır. Arıtma çamuru üzerinde bu konudaki araştırmalar, malzemenin doğasının farklı biyolojik işlemlerle dönüştürülmesine elverişli olması nedeniyle son on yılda artmıştır (Lepage vd., 2021).

3.1. Foto-fermentasyon

Fotosentetik bakteriler, güneş enerjisi ve organik asitler veya biyokütle kullanarak nitrojenazlarının etkisiyle hidrojen üretme kapasitesine sahiptir. Foto-fermentasyonla hidrojen üretimi organik asitler açısından zengin atık ve atık suların geniş ölçekte substrat olarak kullanıldığı bir biyohidrojen yöntemidir (Mishra vd., 2019). Enerjinin güneş ışığından elde edildiği fotofermentasyon sürecinde, elektronlar, endojen substratın katabolizması yoluyla fotosentezde kullanılmak üzere yeşil algler tarafından salınmasını içermektedir. Güneş ışığı kullanılarak su; elektronlara, protonlara ve oksijene dönüştürülür. Proseste nitrojenaz katalizörü kullanılarak protonlar ve elektronlar nitrojen ve ATP ile reaksiyona girerek ADP, H₂ ve amonyak oluşurmaktadır (Sorensen, 2012). Organik substratların dönüştürülmesi yoluyla nispeten daha düşük hidrojen verimlerine sahip olmasına rağmen, foto-fermentasyonla hidrojen üretimi önemli hidrojen dönüşüm oranı değerleri nedeniyle gelecek vadeden bir hidrojen üretim yöntemi olarak değerlendirilmektedir (Show vd., 2019). Karbon kaynaklarına bağlı olarak, literatürde maksimum %80 hidrojen verimi ve %9,3 ışık dönüşüm verimi değerleri elde edilebilmiştir (Argun & Kargi, 2011). Foto-fermentasyon ile yüksek hidrojen verim değerleri sağlansa bile; hidrojen üretiminin ekonomik fizibilitesi, aktif hidrojen üreten enzim (nitrojenaz) ve ışık yoğunluğu ile sınırlı olmaktadır (Lee vd., 2010). Karbon/azot oranı, ışık yoğunluğu, reaksiyon tankı konfigürasyonu ve mikrobiyal tohum yaşı gibi uygun proses koşulları da hidrojen verimini iyileştirmede etkili olmaktadır (Show & Lee, 2013). Farklı biyokütle kaynakları ile foto-fermentasyon yöntemi ile hidrojen üretimine dair bazı örnek çalışmalar ve detayları Tablo 4 içerisinde verilmektedir.

Tablo 4. Bazı biyokütle kaynakları ile foto-fermentasyon yoluyla hidrojen üretimi.

Atık	Ön işlem	Reaksiyon	Mikroorganizmalar	H ₂ verimi	Referans
Mısır samanı	0,074 mm, Hidroliz 5% HCl at 118 °C,30 dk, katı/sıvı oranı 1:10	4000±200lx ışık, batch reaktör, 30°C sıcaklıkta, pH:7.1- 7,6	Rhodobacter sphaeroides HY01 and WH04	4,62mol H ₂ mol ⁻¹ azaltılmış şeker	Wang vd., 2018
Mısır sapı hidrolizat	0,14mm (60Mesh) asit hidrolizi 1.5% HCl, 108°C, 0,5h daha sonra NaOH 50°C, 10h pH:4,8	3000 lx, 30°C sıcaklık, pH:8	Rhodobacter capsulatus	54,1mL L ⁻¹ .h ⁻¹	Feng vd., 2018
Mısır cob	Kuru hava ile öğütme hareketsiz selülaz	3000 lx, 30°C sıcaklık, başlangıç pH:7, %20 (v/v) karışı bakterisi	Rhodospirillum rubrum, Rhodopseudomonas capsulata, Rhodopseudomonas palustris	5,97 mmol L ⁻¹ h ⁻¹ , 30,09 mmol L ⁻¹	Zhang vd., 2014
Buğday samanı	H ₂ SO ₄ (pH:3), 90°C'de 15 dk otoklavandı	3000 lx, 30°C sıcaklık, pH:7, başlangıçta 5g/L şeker konsantrasyonunda	Rhodobacter sphaeroides RV	178 mL H ₂ 3,69 mL H ₂ h ⁻¹ (1,23 mol H ₂ mol glukoz ⁻¹)	Kapdan vd., 2009
Öğütülmüş buğday nişastasının karanlık fermantasyon çıkışı	Birkaç besin takviyesi	5000 lx'te halojen lamba, 30°C sıcaklıkta, pH: 7,3, 72h	Rhodobacter sphaeroides	185mL/ g uçucu yağ asidi	Ozmihci & Kargi, 2010
Buğday samanı	%4 H ₂ SO ₄ 121 °C sıcaklıkta, 30dk	10% tahom aşısı (inoculum), 30± 2.0 °C, başlangıçta pH 7	Rhodobacter capsulatus PK	254 mL L ⁻¹	Mirza vd., 2013

Pirinç samanı	Kuru hava ile öğütme hareketli selüloz	3000 lx, 30°C sıcaklık, başlangıç pH:7, %20 (v/v) karışı bakterisi	İnek ve domuz gübresinden izole edilen fotosentetik bakteriler	140,26 mmol L ⁻¹ 3,76 mmol L ⁻¹ h ⁻¹	Reungsang vd., 2018
Elma atığı	Kırılıp 40 gözlü elek ile elenmiştir	~3030 lx, 30,46°C, başlangıç pH 7,14, malzeme sıvı oranı 0,21 (60h)	Photosynthetic bacteria HAU-M1	111,85 mL/g TS ⁻¹	Lu vd., 2016

3.2. Direkt Fotoliz

Direkt fotoliz, güneş enerjisi direkt kullanılarak fotosentetik reaksiyonlar ile sudaki hidrojen iyonunu ve oksijenin ayrılmasından oluşmaktadır (Genç, 2009; Li vd., 2022b; Javed vd., 2022; Nagarajan vd., 2017). Oluşan hidrojen iyonu, hidrojenaz enzimi ile hidrojen gazına dönüştürülmektedir (Manish & Banerjee, 2008; Kapdan & Kargı, 2006; Nagarajan vd., 2017). Doğrudan biyofotolizde fotosentetik cihaz ışığı yakalar ve geri kazanılan enerji, bir hidrojenaz enzimini indirgemek için kullanılabilen düşük potansiyelli bir indirgeyicinin üretimine su bölünmesini birleştirmek için kullanılmaktadır. Bu reaksiyon ilk olarak hücreli bir kloroplast-ferrodoksin-hidrojenaz sistemi ile gösterilmektedir (Hallenbeck & Benemann, 2002; Li vd., 2022b; Javed vd., 2022).

Doğrudan fotoliz, siyanobakterilerin ve alglerin fotosentez yoluyla suyu oksijene ve hidrojene ayırma yeteneğinden yararlanmaktadır. Algler, su ayırma reaksiyonları yoluyla sudan proton ve elektronları çıkarmak için güneş enerjisini kullanma yeteneğini geliştirmiştir. Biyohidrojen üretimi, ışığın doğrudan absorpsiyonu ve elektronların hidrojenazlar ve nitrojenazlar olmak üzere iki enzim grubuna aktarılması yoluyla gerçekleşmektedir. Anaerobik koşullar altında veya işlemde çok fazla enerji tutulduğunda, bazı mikroorganizmalar hidrojen iyonlarını hidrojen gazına dönüştüren bir hidrojenaz enzimi kullanarak fazla elektronları serbest bırakmaktadır. Su ayırma işlemi yoluyla ekstrakte edilen protonların ve elektronların, bir kloroplast hidrojenaz tarafından yeniden birleşerek %98'e kadar saflıkta moleküler hidrojen gazı oluşturduğu tespit edilmiştir (Show & Lee, 2013; Li vd., 2022b). Fotosentetik bakteriler, hidrojen dışında oksijen üretir ve bu da daha sonra hidrojen üretimini sınırlayabilmektedir. Doğrudan fotolizin bir avantajı, bol ve ucuz besleme suyu temini olarak ifade edilmektedir. Ayrıca, çevresel açıdan ulaşılabilir olması ve güneş gibi emisyon içermeyen bir kaynaktan yüksek verimde yararlanabilme diğer önemli avantajları olarak belirtilmektedir (Mona vd., 2020; Nagarajan vd., 2017). Ancak, süreci uygulanabilir kılmak için üstesinden gelmesi gereken zorluklar vardır. Yeterli güneş enerjisinden yararlanmak için geniş ekim alanlarına ihtiyaç olması ve aerobik koşullar altında kesintisiz hidrojen üretimine ulaşma hedefi en önemli zorluklar olarak belirtilmektedir (Show vd., 2019). Bununla birlikte, direkt fotoliz son 50 yıldır olduğu gibi, hidrojenaz reaksiyonlarının O₂ duyarlılığı ve karmaşık kontrol edilemeyen süreç adımları nedenleriyle pratik uygulama için hala uzun vadeli bir üretim sürecidir (Mona vd., 2020).

3.3. İndirekt Biyofotoliz

Direkt biyofotolizde gözlemlenen O₂'nin engellenmesinden kaçınmak amacıyla, indirekt biyofotoliz süreci geliştirilmiş ve kullanılmaktadır (Genç, 2009; Li vd., 2022b; Nagarajan vd., 2017). Alternatif olarak, belirli koşullar altında doğrudan hidrojen üretebilen bazı mikroorganizmalar (algler) (Manish & Banerjee, 2008) ve siyanobakteriler (Javed vd., 2022) kullanılarak biyohidrojen hazırlanabilmektedir. Yeşil alglerin kükürttен yoksun bırakılmış ışıktan elde edilen enerjiye sahip anaerobik kültürleri, fotosentetik olarak hidrojen üretmek için "hidrojenaz yolunu" kullanılmaktadır. Böyle bir hidrojen üretim koşulu (kükürt yoksunluğu) sırasında, hücreler önemli miktarlarda dahili nişasta ve protein tüketmektedir. Bu tür katabolik reaksiyonlar, görünüşe göre hidrojen üretim sürecini dolaylı olarak desteklemektedir. Bazı araştırmacılar, güneş enerjisini daha iyi kullanmak için mikroorganizmaların tasarlanmasıyla %10 ila 13 arasında bir verim elde edilebileceğini öne sürmektedir (Show vd., 2013). Tahminler, alg fotosentezinin kapasitesinin hidrojen üretimi için tam olarak kullanılması durumunda, kültür alanında akre başına 80 kg hidrojen üretilebileceğini göstermektedir ve şu anda, biyohidrojen üretimi için alglerin fotosentetik kapasitesinin en fazla %10'u kullanılabilir. Işık dönüşüm verimliliği %10-15'e ulaşabilirse, yüksek verimli dolaylı biyofotoliz uygulanabilir olabilir (Show vd., 2019). Ayrıca, büyüme fazı sırasında biriken biyokütle miktarı, mikroalglerden dolaylı biyofotoliz H₂ oluşumunu da sınırlayabilir (Corrêa vd., 2017). Mikroalglerin aksine, siyanobakterilerde reaksiyonlar, aydınlık ve karanlık döngüleri şeklinde geçici olarak ayrı ayrı gerçekleşebilmektedir. İndirekt sürecinde iki ayrı aşamada reaksiyon gerçekleştiği için, O₂ evrimi aşaması H₂ üretim aşamasından ayrı olmaktadır. Böylece hidrojenaz enziminin H₂ üretim aşamasında O₂ duyarlılığı sağlanmış olmaktadır. İlk aşamada, siyanobakteriler ışık döngüsü sırasında

fotosentez yapmakta, CO₂ ve H₂O'nun reaksiyonu sonucunda organik maddeler ve O₂ üretilmektedir. İkinci aşamada ise, organik maddelerin çözünür metabolitlere, H₂ ve CO₂'e dönüştürüldüğü ışıktan bağımsız döngü (karanlık döngü) izlemektedir (Javed vd., 2022).

3.4. Karanlık Fermentasyon

Hidrojen, karbonhidrat bakımından zengin substrat üzerinde karanlıkta büyüyen anaerobik bakteriler tarafından üretilebilir. Biyohidrojen üretimi için daha az enerji gerektiren ve basit bir yaklaşım olarak bilinmektedir (Hitam & Jalil, 2020; Guellout vd., 2022). Biyolojik yolla hidrojen üretim alternatifleri arasında, karanlık fermentasyon, H₂ üretim oranları, ışık gerektirmemesi (Lopez-Hidalgo vd., 2022), düşük maliyet, sürdürülebilir enerji üretimi sağlaması ve basit bir yöntem olması gibi avantajlarıyla iyi anlaşılmalı ve tercih edilen bir yöntemdir (Ghimire vd., 2015; Guellout vd., 2022). Biyolojik yolla hidrojen üretiminde en iyi anlaşılmalı süreç olan karanlık fermentasyon (Łukajtis vd., 2018) anaerobik koşullarda çalışmakta ve karmaşık (kompleks) organik bileşiklerin kullanılmasını gerektirmektedir (Hosseini vd., 2015). Çeşitli organik substratlar ve karbonhidratlar ile zenginleştirilmiş atık sular ile yüksek oranda ve düşük maliyetle üretim gerçekleştirilmesi mümkün olmaktadır. Fermentatif hidrojen üretiminde biyokütle olarak tarımsal atık, gıda işleme atıkları, hayvan atıkları ve kanalizasyon atıkları/çamurunu içeren çeşitli kaynaklar besleme stoğu olarak kullanılmaktadır (Show vd., 2012; Manish & Banerjee, 2008; Saleem vd., 2018).

Karanlık fermentasyonla hidrojen üretimi, zorunlu anaerobik veya fakültatif anaerobik mikroorganizmalar tarafından, anaerobik koşullar altında metabolik yollarıyla üretilmektedir. Bu koşullarda oksijen kullanılmamakta ve mikroorganizmalar, proton gibi alternatif bir terminal elektron alıcısı aramak zorunda kalmaktadır. Bir elektron protona aktarıldığında hidrojen üretilmektedir. Biyokütle, çoğunlukla asetat ve bütirat yolları ile hidrojene dönüştürülmektedir (Rafieenia vd., 2018; Lopez-Hidalgo vd., 2022). Substratların, asidojenik bakterilerin zenginleştirilmesi ve hidrogenotrofik metanojenlerin inhibisyonu yoluyla ön işleme tabi tutulması karanlık fermentasyonla hidrojen üretimi reaksiyonunu hidrojen açısından seçici hale getirmektedir (Kumar vd., 2016; Kumar vd., 2017). Karanlık fermentasyon sürecinde kullanılan ön işlem teknikleri fiziko-mekanik (ekstrüzyon ve piroliz), fiziko-kimyasal (buhar, amonyak lifi ve CO₂ patlaması, sıcak su, ıslak oksidasyon, sonifikasyon, mikrodalga uygulamalı), kimyasal (ozon, asit veya alkalik, oksidatif delignifikasyon, Organo-çözme ve iyonik sıvı) ve enzimatik ön işlemler olarak sınıflandırılmaktadır. Bu yöntemler arasında etkili olan gruplar kimyasal ve fiziko-kimyasal ön işlemlerdir (Sivagurunathan vd., 2017).

Sıcaklık dağılımına bağlı olarak karanlık fermentasyon prosesleri mezofiller (25-40°C), termofiller (60-80°C), hipertermofiller (80°C üzeri) sıcaklık prosesi olarak sınıflandırılmaktadır (Lazaro & Hallenbeck, 2019; Gopalakrishnan vd., 2019). Karanlık fermentasyon ile hidrojen üretiminin verimliliği yaklaşık %1-5 arasında değişmektedir. Bu süreçte, saf hidrojenin yanı sıra, esas olarak H₂, CO₂ ve daha az miktarda CH₄, CO ve hidrojen sülfür (H₂S) içeren karışık bir biyogaz üretilmektedir (Levin & Chahine, 2010). Fermentasyon öncesi ön işlemin uygulanmasının biyokütle türüne göre değişkenlik göstermesi, maliyetinin çok düşük olmaması karanlık fermentasyon sürecinin teknik ve ekonomik engelleri olarak görülmektedir (Kannah vd., 2021).

Organik yükleme hızı, sıcaklık, hidrolik bekleme süresi ve pH karanlık fermentasyon ile hidrojen üretimine etki eden önemli parametrelerdir. Termofilik koşullarda gerçekleşen hidrojen üretim hızı mezofilik koşullardakinden daha fazla olduğu gözlemlenmiştir (Shin & Park, 2013). Ancak biyolojik hidrojen üretiminde kullanılacak kesin sıcaklık için henüz standart bir yöntem belirlenmemiştir. Hidrolik bekleme süresi uzun olduğunda daha yüksek hidrojen üretimi sağlamaktadır. En yüksek hidrojen üretimi 36 saatlik hidrolik bekleme süresinde gerçekleşirken en düşük ise 12 saatte olarak kaydedilmiştir (Kim & Kim, 2012). Karanlık fermentatif hidrojen üretimi için en büyük zorluk, düşük hidrojen verimi olarak belirtilmektedir. Örneğin, glikoz substrat olarak kabul edilirse, H₂'ye %100 dönüşüm olduğunda 12 mol H₂/mol-glukoz hidrojen verimine yol açmaktadır. Bununla birlikte, bilinen fermentatif reaksiyonlara dayanarak, elektron alıcıları sadece hidrojen ve asetat olduğunda maksimum teorik hidrojen verimi sadece 4 mol H₂/mol-glukoz olmaktadır (Mishra vd., 2019). Karanlık fermentasyon ile biyohidrojen üretiminde pH etkisi çoğunlukla fermentasyon işlemi sırasında kullanılan besleme stoğunun metabolizması ile ilgili olarak değişmektedir. Fermentasyon işlemi için ortalama olarak en iyi pH 5,5-6 aralığı olarak belirlenmiştir (Khanal, 2003). Alt tabaka olarak karışık mikroflora kullanılarak en yüksek hidrojen üretimi pH=4,5 iken elde edilmiştir (Shin & Park, 2013). Saravanan vd. (2021), şeker pancarı küspesinde karanlık fermentasyon yoluyla hidrojen üretiminde verimi 0,15m³ H₂ kg VS⁻¹ olduğunu belirtmişlerdir. Cieciora vd., (2020) yaptıkları çalışmada şeker pancarına Fe₂O₃'ün eklenmesi ile en yüksek verim değerini 52,11dm³ H₂ kgVS⁻¹ olarak tespit etmişlerdir. Karanlık fermentasyonla hidrojen üretimine dair çeşitli örnek çalışmalar Tablo 5 içerisinde sunulmaktadır.

Tablo 5. Karanlık fermantasyon yoluyla biyokütleden hidrojen üretimi.

Atık	Ön işlem	Reaksiyon	Mikroorganizmalar	H ₂ verimi	Referans
Buğday samanı	Hidrotermal ön işlem (Faz 1 6dk-80°C, faz 2 15dk-180°C, faz 3 3dk-190°C)	70°C sıcaklıkta	Termofilik karışık kültür	178 mL g ⁻¹ şeker	Kaparaju vd., 2009
Buğday samanı	Hidrotermal ön işlem	Batch ve sürekli karıştırmalı tank reaktörü (CSTR), 70°C, Batch final pH: 5,2, CSTR yaklaşık pH: 5,5	Karışık kültür	Batch: 14,2 mmol g ⁻¹ şeker CSTR: 7,9mmol g ⁻¹ şeker	Kongjan vd., 2010
Mısır sapı	Asit ön işlem (121 °C, 1h, 0,5 wt% H ₂ SO ₄)	Batch reaktör, 36°C sıcaklıkta, pH: 7	Karışık kültür	144,3 mL g ⁻¹ mısır sapı	Song vd., 2012
Mısır sapı	Buhar patlatma (1,6 MPa, 5dk)	UASB reaktör, 37°C sıcaklıkta, pH: 6,5	Anaerobik çamur(sludge) (15 dakika kaynatılmış ve Clostridium paraputrificum ile zenginleştirilmiş)	63,7 ml g ⁻¹ mısır sapı (hidrolizat)	Lu vd., 2009
Mısır sapı	Mikroalga destekli alkali ön işlem (45dk, 0,12 NaOH/g mısır sapı)	Batch reaktör tipi, 55°C sıcaklık, sıvı:kati oranı: 50:1, pH değeri sodyum bikarbonat ile 7,2'ye ayarlandı.	Clostridium thermocellum DSM 7072 and Clostridium thermosaccharolyticum DSM869	105,6 mL g ⁻¹ kuru mısır sapı	Li vd., 2014
Pirinç samanı	2 mm boyutundaki %1 alkali ve nano ölçekteki malzeme ön işlem görmüş, daha sonra selüloz ve hidrolize edilmiştir (144h).	Batch reaktör tipi, 37±2 °C sıcaklıkta, başlangıç pH: 7,5	Clostridium, pastöryanum	2580 mL L ⁻¹ hidrolizat	Srivastava vd., 2017
Pirinç samanı	Mikroalga destekli alkali ön işlem (140°C, 15dk, 0,5% NaOH) + enzimatik hidroliz (96h)	35°C sıcaklıkta, pH:6,5	Anaerobik aktif çamur (30dk kaynatılmış), Clostridium butyricum	155 mL g ⁻¹ toplam uçucu kati	Cheng vd., 2011
Şeker kamışı küspesi	Sıvı/kati: 25:1 NaOH %3, 80°C, 3h (biyokütle boyutu 74 µm)	Batch reaktör, 55°C sıcaklıkta, 72h, optimum pH: 6-7, +20mM CaCO ₃	Clostridium thermocellum	109 mL g ⁻¹ kuru biyokütle	Tian vd., 2015
Şeker kamışı küspesi	2-5 mm boyutundaki küspe 1:15 kati ve sıvı oranı içinde %2 sülfürik asit (h/h), otaklavanır (121°C, 15lb/inc ² , 1h).	Batch reaktör tipi, 30°C sıcaklıkta, başlangıç pH: 6,8.	Enterobakter, aerojenler	1000 mL L ⁻¹ hidrolizat	Rai vd., 2014

3.5. Biyolojik Su-Gaz Kayması (BWGS)

Karbon kaynağı olarak karbon monoksit kullanan fotoheterotrofik bakterilerin kapasitesine bağlı bir süreç olarak ifade edilmektedir. Bu mikroorganizmalar karanlıkta CO₂'yu oksitleyerek ve enzimatik bir yoldan H₂O'yu azaltarak H₂ (CO₂ ile birlikte) üretilebilmektedir (Lepage vd., 2021). Farklı mikroorganizma türleriyle BWGS işlemi gerçekleştirilebilir. Rhodospirillum rubrum en yaygın olarak incelenen mikroorganizma türü iken, Carboxydotherrmus hidrojenofomans en çok kullanılan gram pozitif mikroorganizmadır (Alfano & Cavazza, 2018; Hosseini vd., 2015). Termokimyasal bir su-gaz kaydırma sürecine kıyasla daha düşük basınç ve sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Besleme stoğundan salınan karbon monoksit, bakteriyel aktiviteyi azalttığı için sınırlandırılmalıdır. Ek olarak, biyoreaktördeki konsantrasyonu artırmak için mikroorganizmaların iyileştirilmesi gerekmektedir (Lepage vd., 2021). Prins vd. (2003) yaptıkları çalışmada 1 kg hücrenin bir kabarcık (bubble) kolonunda veya damlama yataklı biyoreaktörde günde 1 kg hidrojen üretebileceğini ifade

etmişlerdir. Biyolojik su-gaz kaydırma işlemi ile hidrojen üretiminin işlem maliyetinin, diğer biyolojik işleme maliyetlerine kıyasla 3,4 \$ kg⁻¹ olacağını tahmin edilmektedir (Kalinci vd., 2009). Biyolojik süreçlerin organizmalar ve substratları, avantaj ve dezavantajları Tablo 6'da sunulmaktadır.

Tablo 6. Biyolojik proseslerin organizmalar ve substratları, avantaj ve dezavantajları (Rai & Singh 2016; Mishra vd., 2019).

Proses	Organizmalar ve substrat	Avantaj	Dezavantaj
Direkt Biyofotoliz	Mikroalgler, su	Doğrudan H ₂ O ve güneş ışığından H ₂ üretebilir. Yüksek ışık dönüştürme verimliliği Enerji döngüsü karbon içermez	Yüksek yoğunlukta ışık gerektirir O ₂ sistem için tehlikelidir. Büyük fotobiyoreaktörler gerektirir
İndirekt Biyofotoliz	Siyanobakteriler, su	H ₂ O'dan H ₂ üretebilir, N ₂ 'yi sabitleyebilme	Nitrojenaz heterosistlerinin sentezi ve bakımı için hidrojenaz enzimi ATP gereksinimi almı
Foto-fermantasyon	Mor sülfür içermeyen bakteri	Geniş ışık aralığı kullanılabilir Substrat olarak kullanılan organik atıklar, karanlık fermantasyondan gelen atık suları kullanılabilir Biyoremediasyonda yardım	Nitrojenaz üzerinde O ₂ inhibisyonu Düşük ışık dönüşüm verimliliği Atık suların ön arıtımı gerekiyor Alım hidrojenaz varlığı
Karanlık-fermantasyon		Işıksız H ₂ üretebilir Substrat olarak kullanılan çeşitli organik atıklar O ₂ sınırlama sorunu yok	Hidrojenaz üzerinde O ₂ inhibisyonu Gaz CO ₂ içerir H ₂ verimi arttıkça termodinamik olarak elverişsiz hale gelir

4. Elektrokimyasal Dönüşüm

Elektroliz, su moleküllerini parçalayarak hidrojen üretimi için geniş çapta incelenen bir elektrokimyasal süreçtir. Dönüşüm hızlı ve basit olup, ayırmadan sonra saf H₂ üretilmektedir. Ayrıca, proses süresince veya sonrasında kükürt, karbon veya nitrojen yan ürün oluşmadığı için, gazlaştırma prosesleriyle karşılaştırıldığında arıtma maliyetlerinden tasarruf sağlamaktadır. Biyokütle için de elektrokimyasal dönüşüm uygulanabilir. Su ve biyokütle elektrolizi arasındaki fark, anotta meydana gelen reaksiyondaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Besleme stoğu, sudan gaz halinde oksijen üretmek yerine oksitlenmektedir. Biyokütle elektrolizi, Proton Değişim Membran Elektroliz Hücresi (PEM) ve Mikrobiyal Elektroliz Hücresi (MEC) olmak üzere iki farklı teknoloji ile gerçekleştirilebilir. Hem PEM'ler hem de MEC'ler, etanol ve gliserol gibi biyo-bazlı moleküller için yaygın olarak kullanılmaktadır. Selüloz veya odun talaşı gibi polimerik moleküller doğrudan elektroliz yoluyla dönüştürülemez. PEM sistemleri, yüksek hidrojen gazı fraksiyonu elde etmek için protonları transfer eden polimerik bir membran içermektedir. MEC sistemlerinde, organik maddenin H⁺ üretmek için oksidasyonu, katalizör olarak elektrokimyasal olarak aktif mikroorganizmalar kullanılarak gerçekleştirilir ve bu işlem, süreci bir "biyo elektrokimyasal" sistem haline getirir. PEM teknolojisi pahalı katalizörler gerektirdiği gibi ayrıca biyokütle elektrolizi sırasında üretilen organik asitleri nötralize etmek için yüksek hacimde alkali molekül tüketir ve bu yüzden işlem daha da pahalı hale gelmektedir. Aynı bulgular MEC sistemi için de geçerli olmaktadır. Biyokütle fermente edilmeli ve organik asitlere veya alkollere dönüştürülmeli ve sadece bu moleküller MEC yoluyla H₂'ye dönüştürülebilir (Liu vd., 2016). MEC'ler, çeşitli donör substratlardan hidrojen yakalama verimliliği %67 ila %91 arasında değiştiğinden, yüksek hidrojen verimi sağlayabilmektedir (Mishra vd., 2019). Ek olarak, elektrik tüketimi su elektrolizinden daha düşük olmasına rağmen, MEC'nin dönüşüm oranı, sürecin rekabet edebilmesi için çok yavaş olmaktadır (Lepage vd., 2021). MEC'i pratikte yapmanın temel zorlukları, üretilen elektronların enerjisini artırmak için harici enerji kaynağının gerekliliği olarak ifade edilmektedir. MEC işlemi sırasında birkaç noktada enerji kayıpları ve uygulanan voltajı belirlemek için tezler toplanmaktadır. Kullanılması gereken voltaj artması durumunda, üretilen hidrojen gazının enerji değeri, enerji girişinden daha düşük olmaktadır (Mishra vd., 2019). Bu dezavantajlar, biyokütleden H₂ üreten elektroliz sistemlerinin gelişimini yavaşlatmıştır. Biyokütlenin doğrudan elektrolizi ile ilgili araştırmalara gelecekte devam edilmesi gerekmektedir (Lepage vd., 2021).

En çok kullanılan biyokütle kaynaklı hidrojen üretim dönüşüm yöntemlerinin avantaj, dezavantaj ve H₂ verimleri karşılaştırılması Tablo 7'de verilmiştir. En fazla H₂ üretim verimi termokimyasal dönüşüm sistemlerinde olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 7. Çeşitli biyokütle esaslı hidrojen üretimi proseslerin avantajları, dezavantajları ve H₂ verimlerinin karşılaştırılması

	Proses	Avantaj	Dezavantaj	H ₂ verimi (g kg ⁻¹ hammadde)	Referans
Termokimyasal Dönüşüm	Biyokütle Gazlaştırma	Mevcut endüstriyel tasarım, orman artığı ve endüstriyel atık geri dönüşümü, yüksek biyokütle dönüşüm verimliliği, buharla gazlaştırmada pahalı oksijen kaynağı gerektirmemesi	CO ₂ emisyonları, katalizörün deaktivasyonuna yol açan katran ve kömür oluşumu, biyokütle karmaşıklığı ve bileşim farklılıkları nedeniyle H ₂ değişimi, yüksek çalışma sıcaklığı, katalizör rejenerasyonu ihtiyacı, yüksek reaktör maliyeti	40-190	Balat, 2010; Lepage vd., 2021; Demirbas, 2016
	Biyokütle Piroliz	Mevcut endüstriyel tasarım, orman artığı ve endüstriyel atık geri dönüşümü, biyokütlenin çok yönlü dönüşümü (gaz, biyoyağ, biyokömür), basit süreç	CO ₂ emisyonları, katran ve kömür oluşumu, biyokütle karmaşıklığı ve bileşim varyasyonu nedeniyle H ₂ değişimi, katalizör rejenerasyonu ihtiyacı, yüksek reaktör maliyeti	25-65	Zhao vd., 2010
Biyolojik Dönüşüm	Karanlık Fermantasyon	Biyolojik ve organik atık akışları geri dönüşüm, alg biyokütlesinin dönüştürülmesi (yüksek büyüme oranı), düşük işletme	Düşük H ₂ verimi ve oranı üretimi, yüksek yan ürün oluşumu, ön işlem ihtiyacı	4-44	Dincer & Acar, 2015; Hosseini vd., 2015; Lepage vd., 2021; Ni vd., 2006
	Foto Fermantasyon	Biyolojik ve organik atık geri dönüşümü, neredeyse alt tabaka dönüşümü, düşük çalışma sıcaklığı ve basıncı	Düşük H ₂ verimi ve hızı üretimi, yüksek yüzey alanı gereksinimi, bakterileri kontrol etme ihtiyacı, enzimler için yüksek enerji talebi, düşük enerji güneş enerjisi dönüşüm verimliliği	9-49	
Elektrokimyasal dönüşüm	PEM	Aritma gerektirmez, daha düşük elektrik tüketimi (su elektrolizi ile karşılaştırıldığında), hafif koşullar	Pahalı üretim, düşük üretim hızı, çözültideki daha az karmaşık moleküller için uygun	-	Pal vd., 2021; Liu vd., 2016
	MEC			15-98	

5. Sonuç ve Öneriler

Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütlenin sürdürülebilir hidrojen üretiminde kullanılması son yıllarda giderek artan bir ilgiye sahip olup, biyokütle temelli üretim prosesleri genellikle termokimyasal, biyolojik ve elektrokimyasal olarak üçe ayrılmaktadır. Termokimyasal prosesler piroliz, gazlaştırma ve süper-kritik su olarak üç grupta incelenirken, biyolojik prosesler ise direkt fermantasyon, indirekt fermantasyon, foto fermantasyon, karanlık fermantasyon olarak dört grupta sınıflandırılmaktadır. Elektrokimyasal proses ise PEM ve MEC olarak ifade edilmektedir. Bu yöntemler arasında en çok üzerinde çalışılan yöntemler termokimyasal süreçler çatısı altında toplanmış olup, hidrojen üretimi verimi en fazla gazlaştırma yöntemi olarak tespit edilmiştir. Genel olarak hidrojen üretim verimleri ticari açıdan kullanım olarak düşük gözükse de son geliştirilen teknoloji ve yöntemlerle bu verimin artırılması amaçlanmaktadır. Özellikle termokimyasal süreçlerde yeni katalizör sistemlerinin geliştirilmesi ve entegre şekilde iki aşamalı piroliz-gazlaştırma süreçlerinin kullanılması gerek hidrojen veriminin artırılması gerekse katran oluşumunun önüne geçilerek verim ve çevresel etkiler açısından daha etkin üretim süreçlerinin geliştirilmesi açısından büyük önem arz etmektedir. Gelecek için önemli bir enerji kaynağı niteliğinde olan hidrojenin üretim verimini arttırmak ve maliyetini azaltmak için biyokütle temelli hidrojen üretim teknolojilerinin geliştirilmesi ve araştırmaya devam etmek çok önemlidir. Bu araştırma, farklı biyokütle temelli hidrojen yöntemlerini detaylı literatür taramasıyla açıklayarak, teknik problemlerin

çözümüne destek olmayı amaçlayan çözümlerin geliştirilmesi ve sürdürülebilir biyohidrojen üretimi için geliştirilecek endüstriyel uygulamaların tasarımı için bir bakış açısı getirmeyi amaçlamaktadır.

Kaynaklar

1. **Abdoulmoumine, N., Adhikari, S., Kulkarni, A. & Chattanathan, S. (2015).** A review on biomass gasification syngas cleanup. *Applied Energy*, 155, 294–307.
2. **Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E., & Popoola, O. M. (2019).** Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(29), 15072-15086.
3. **Acar, C. & Dincer, I. (2018).** 3.1 Hydrogen Production. *Comprehensive Energy Systems*, 3, 1-40.
4. **Akubo, K., Nahil, M. A. & Williams, P. T. (2019).** Pyrolysis-catalytic steam reforming of agricultural biomass wastes and biomass components for production of hydrogen/ syngas, *J. Energy Institute*, 92 (6), 1987–1996.
5. **Alfano, M. & Cavazza, C. (2018).** The biologically mediated water–gas shift reaction: structure, function and biosynthesis of monofunctional [NiFe]-carbon monoxide dehydrogenases, *Sustainable Energy Fuels*. 2 (2018) 1653–1670.
6. **Anniwaer, A., Chaihad, N., Zhang, M., Wang, C., Yu, T., Kasai, Y., Abudula, A. & Guan, G. (2021).** Hydrogen-rich gas production from steam co-gasification of banana peel with agricultural residues and woody biomass. *Waste Management*, 125, 204–214.
7. **Argun, H. & Kargi, F., (2011).** Bio-hydrogen production by different operational modes of dark and photo-fermentation: an overview, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 7443–7459.
8. **Arregi, A., Amutio, M., Lopez, G., Bilbao, J. & Olazar, M. (2018).** Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: A review. *Energy Conversion and Management*, 165, 696-719.
9. **Ayas, N. & Esen, T. (2016).** Hydrogen production from tea waste. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(19), 8067-8072.
10. **Balat H. & Kirtay E. (2010).** Hydrogen from biomass e present scenario and future prospects. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 7416-7426.
11. **Balat, M. (2010).** Thermochemical Routes for Biomass-based Hydrogen Production. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 32(15), 1388–1398.
12. **Balat, M., Balat, M., Kirtay, E. & Balat, H. (2009).** Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management*, 50(12), 3147-3157.
13. **Baykara, S. Z. (2018).** Hydrogen: a brief overview on its sources, production and environmental impact. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(23), 10605-10614.
14. **Becherif, M., Ramadan, H. S., Cabaret, K., Picard, F., Simoncini, N. & Béthoux, O. (2015).** Hydrogen energy storage: new techno-economic emergence solution analysis. *Energy Procedia*, 74, 371-380.
15. **Blanquet, E. & Williams, P. T. (2021).** Biomass pyrolysis coupled with non-thermal plasma/catalysis for hydrogen production: Influence of biomass components and catalyst properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 159, 105325.
16. **Bordoloi, N., Narzari, R., Sut, D., Saikia, R., Chutia, R. S. & Katak, R. (2016).** Characterization of bio-oil and its sub-fractions from pyrolysis of Scenedesmus dimorphus. *Renewable Energy*, 98, 245-253.
17. **Bridgwater A. (2003).** Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 91(2–3):87–102.
18. **Cao, L., Iris, K. M., Xiong, X., Tsang, D. C., Zhang, S., Clark, J. H., Hu, C., Ng, Y. H., Shang, J. & Ok, Y. S. (2020).** Biorenewable hydrogen production through biomass gasification: A review and future prospects. *Environmental Research*, 186, 109547.
19. **Chen, D., Li, Y., Cen, K., Luo, M., Li, H. & Lu, B. (2016).** Pyrolysis polygeneration of poplar wood: effect of heating rate and pyrolysis temperature, *Bioresour Technol*, 218, 780-788.
20. **Chen, F., Wu, C., Dong, L., Jin, F., Williams, P. T. & Huang, J. (2015).** Catalytic steam reforming of volatiles released via pyrolysis of wood sawdust for hydrogen-rich gas production on Fe-Zn/Al₂O₃ nanocatalysts, *Fuel*, 158, 999–1005.
21. **Cheng, J., Su, H., Zhou, J., Song, W. & Cen, K. (2011).** Microwave-assisted alkali pretreatment of rice straw to promote enzymatic hydrolysis and hydrogen production in dark- and photo-fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(3), 2093–2101.
22. **Cieciura-Wloch, W., Borowski, S. & Domański, J. (2020).** Dark fermentative hydrogen production from hydrolyzed sugar beet pulp improved by iron addition. *Bioresour Technol*, 123713.
23. **Corrêa, D. O., Santos, B., Dias, F. G., Vargas, J. V. C., Mariano, A. B., Balmant, W., Rosa, M. P., Savi, D. C., Kava, V., Glienke, C. & Ordóñez, J. C. (2017).** Enhanced biohydrogen production from

- microalgae by diesel engine hazardous emissions fixation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 21463–21475.
24. **Dang, C., Liu, L., Yang, G., Cai, W., Long, J. & Yu, H. (2020).** Mg-promoted Ni-CaO microsphere as bi-functional catalyst for hydrogen production from sorption-enhanced steam reforming of glycerol. *Chemical Engineering Journal*, 383, 123204.
 25. **Demirbas, A. (2009).** Thermochemical conversion of mosses and algae to gaseous products. *Energy Sources, Part A*, 31(9), 746-753.
 26. **Demirbas, A. (2016).** Comparison of thermochemical conversion processes of biomass to hydrogen-rich gas mixtures. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38(20), 2971-2976.
 27. **Demirbaş, A. (2002).** Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield. *Energy Conversion and Management*, 43(7), 897-909.
 28. **Dincer, I. & Acar, C. (2015).** Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 11094–11111.
 29. **Dincer, I., Eroglu, I. & Ozturk, M. (2021).** Türkiye için Hidrojen Teknolojileri Yol Haritası. *Hidrojen Teknolojileri Derneği Yayınları*. ISBN: 978-605-66381-9-0.
 30. **Dong, L., Wu, C., Ling, H., Shi, J., Williams, P. T. & Huang, J. (2017).** Promoting hydrogen production and minimizing catalyst deactivation from the pyrolysis-catalytic steam reforming of biomass on nanosized NiZnAlO_x catalysts. *Fuel*, 188, 610–620.
 31. **Du, C., Wu, J., Ma, D., Liu, Y., Qiu, P., Qiu, R., Liao, S. & Gao, D. (2015).** Gasification of corn cob using non-thermal arc plasma. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(37), 12634–12649.
 32. **Effendi, A., Gerhauser, H. & Bridgwater, A. V. (2008).** Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(8), 2092-2116.
 33. **Elliott, D. C., Beckman, D., Bridgwater, A. V, Diebold, J.P., Gevert, S. B. & Solantausta Y. (1991).** Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass: 1983–1990. *Energy & Fuels*, 5(3):399–410.
 34. **Genç, N. (2009).** Biyolojik hidrojen üretim prosesleri. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 11(2), 17-36.
 35. **Ghimire, A., Frunzo, L., Pirozzi, F., Trably, E., Escudie, R., Lens, P. N. L. & Esposito, G., (2015).** A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: Process parameters and use of by-products. *Applied Energy*, 144, 73–95.
 36. **Gopalakrishnan, B., Khanna, N. & Das, D. (2019).** Dark-fermentative biohydrogen production. In: Pandey A, Mohan SV, Chang JS, Hallenbeck PC, Larroche C, editors. *Biohydrogen. 2nd ed. Elsevier B.V.*; p. 79-122.
 37. **Guellout, Z., Francois-Lopez E., Benguerba Y., Dumas C., Kumar Yadav K., Fallatah A. M., Pugazhendhi A. & Ernst B. (2022).** Dark fermentative biohydrogen production from vinicultural biomass without exogenous inoculum in a semi-batch reactor: A kinetic study. *Journal of environmental management*, 305, 114393.
 38. **Guo, F., Dong, Y., Fan, P., Lv, Z., Shuai, Y. & Lei, D. (2016).** Detailed kinetic study of phenol decomposition under isothermal conditions to understand tar catalytic cracking process. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*; 118:155–63.
 39. **Guo, J-X., Tan, X., Zhu, K. & Gu, B. (2022).** Integrated management of mixed biomass for hydrogen production from gasification. *Chemical Engineering Research and Design*, 179, 41–55.
 40. **Gupta, J., Papadakis, K., Konyshva, E. Y., Lin, Y., Kozhevnikov, I. V. & Li, J. (2021).** CaO catalyst for multi-route conversion of oakwood biomass to value-added chemicals and fuel precursors in fast pyrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 285, 119858.
 41. **Hallenbeck, P. C. & Benemann, J. R. (2002).** Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(11-12), 1185-1193.
 42. **Hitam, C. N. C. & Jalil, A. A. (2020).** A review on biohydrogen production through photo-fermentation of lignocellulosic biomass. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-19.
 43. **Hoang, A. T., Huang, Z. -H., Nižetić, S., Pandey, A., Nguyen, X. P., Luque, R., Ong, H. C., Said, Z., Le, T. H. & Pham, V. V. (2022).** Characteristics of hydrogen production from steam gasification of plant-originated lignocellulosic biomass and its prospects in Vietnam. *International Journal of Hydrogen Energy*. 47, 4394-4425.
 44. **Hosseini, S. E., Abdul Wahid, M., Jamil, M. M., Azli, A. A. M. & Misbah, M. F. (2015).** A review on biomass-based hydrogen production for renewable energy supply. *International Journal of Energy Research*, 39(12), 1597–1615.

45. **Hwang, H. T. & Varma, A. (2014).** Hydrogen storage for fuel cell vehicles. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 5, 42-48.
46. **Hydrogen Council (2017).** Hydrogen scaling up. A sustainable pathway for the global energy transition; 2017 (Erişim tarihi: 22.12.2021)
47. **International Energy Agency (IEA).** Technology roadmap: hydrogen and fuel cells. Paris; 2015 (Erişim tarihi: 24.12.2021)
48. **Jahirul, M. I., Rasul, M. G., Chowdhury, A. A. & Ashwath, N. (2012).** Biofuels production through biomass pyrolysis—a technological review. *Energies*, 5(12), 4952-5001.
49. **Jalan R.K. & V.K. Srivastava, (1999).** Studies on pyrolysis of a single biomass cylindrical pellet-kinetic and heat transfer effects, *Energy Conversion and Management* 40, 467.
50. **Javed, M. A., Zafar, A. M., Hassan, A. A., Zaidi, A. A., Farooq, M., Badawy, A. E., Lundquist, T., Mohamed, M. M. A. & Al-Zuhair, S. (2022).** The role of oxygen regulation and algal growth parameters in hydrogen production via biophotolysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 107003.
51. **Jin, F. Z., Sun, H., Wu, C. F., Ling, H. H., Jiang, Y. J., Williams, P. T. & Huang, J. (2018).** Effect of calcium addition on MgAlOx supported Ni catalysts for hydrogen production from pyrolysis-gasification of biomass, *Catalysis Today*, 309, 2–10.
52. **Jourabchi, S. A., Gan, S. & Ng, H. K. (2014).** Pyrolysis of Jatropha curcas pressed cake for bio-oil production in a fixed-bed system, *Energy Conversion Management*, 78, 518-526.
53. **Kalinci, Y., Hepbasli, A. & Dincer, I. (2009).** Biomass-based hydrogen production: A review and analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(21), 8799–8817.
54. **Kannah, R. Y., Kavitha, S., Karthikeyan, O. P., Kumar, G., Dai-Viet, N. V. & Banu, J. R. (2021).** Techno-economic assessment of various hydrogen production methods—A review. *Bioresource Technology*, 319, 124175.
55. **Kaparaju, P., Serrano, M., Thomsen, A. B., Kongjan, P. & Angelidaki, I. (2009).** Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept. *Bioresource Technology*, 100(9), 2562–2568.
56. **Kapdan, I. K. & Kargi, F. (2006).** Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme and microbial technology*, 38(5), 569-582.
57. **Kapdan, I. K., Kargi, F., Oztekin, R. & Argun, H. (2009).** Bio-hydrogen production from acid hydrolyzed wheat starch by photo-fermentation using different Rhodobacter sp. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(5), 2201-2207.
58. **Khanal S. (2003).** Biological hydrogen production: effects of pH and intermediate products. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(11), 1123–1131.
59. **Kim, D.H. & Kim, M.S. (2012).** Thermophilic fermentative hydrogen production from various carbon sources by anaerobic mixed cultures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2):2021–2027.
60. **Kongjan, P., O-Thong, S., Kotay, M., Min, B. & Angelidaki, I. (2010).** Biohydrogen production from wheat straw hydrolysate by dark fermentation using extreme thermophilic mixed culture. *Biotechnology and Bioengineering*, 105(5), 899-908.
61. **Kumar, G., Mathimani, T., Sivaramakrishnan, R., Shanmugam, S., Bhatia, S. K. & Pugazhendhi, A. (2020).** Application of molecular techniques in biohydrogen production as a clean fuel. *Science of The Total Environment*, 722, 137795.
62. **Kumar, G., Sivagurunathan, P., Pugazhendhi, A., Thi, N. B. D., Zhen, G., Chandrasekhar, K. & Kadier, A. (2017) :** A comprehensive overview on light independent fermentative hydrogen production from wastewater feedstock and possible integrative options. *Energy Conversion Management*, 141:390-402.
63. **Kumar, G., Zhen, G., Kobayashi, T., Sivagurunathan, P., Kim, S. H. & Xu, K. Q. (2016).** Impact of pH control and heat pre-treatment of seed inoculum in dark H₂ fermentation: a feasibility report using mixed microalgae biomass as feedstock. *International of Journal Hydrogen Energy*, 41:4382-4392.
64. **Kumar, R. & Strezov, V. (2021).** Thermochemical production of bio-oil: A review of downstream processing technologies for bio-oil upgrading, production of hydrogen and high value-added products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110152.
65. **Kwon, G., Park, Y.-K., Ok, Y. S., Kwon, E. E. & Song, H. (2019).** Catalytic pyrolysis of low-rank coal using Fe-carbon composite as a catalyst. *Energy Conversion Management*, 199:111978.
66. **Larsen, H., Feidenhans'l, R. & Sønderberg Petersen, L. (2004).** Risoe energy report 3. Hydrogen and its competitors.
67. **Lazaro, C. Z. & Hallenbeck, P. C. (2019).** Fundamentals of biohydrogen production. In: Pandey A, Mohan SV, Chang J-S, Hallenbeck PC, Larroche C, editors. *Biohydrogen*. 2nd ed. Elsevier B.V.; p. 25-48.
68. **Lee, H.-S., Vermaas, W. F. & Rittmann, B. E. (2010).** Biological hydrogen production: prospects and challenges, *Trends Biotechnology*. 28, 262–271.

69. Leng, E., Zhang, Y., Peng, Y., Gong, X., Mao, M., Li, X. & Yu, Y. (2018). In situ structural changes of crystalline and amorphous cellulose during slow pyrolysis at low temperatures. *Fuel*, 216:313–21.
70. Lepage, T., Kammoun, M., Schmetz, Q. & Richel, A. (2021). Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment. *Biomass and Bioenergy*, 144, 105920.
71. Levin, D. B. & Chahine, R. (2010). Challenges for renewable hydrogen production from biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10), 4962-4969.
72. Levin, D. B., Pitt, L. & Love, M. (2004). Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(2), 173-185.
73. Li, A., Han, H., Hu, S., Zhu, M., Ren, Q., Wang, Y. & Xu, J. (2022a). A novel sludge pyrolysis and biomass gasification integrated method to enhance hydrogen-rich gas generation. *Energy Conversion and Management* 254, 115205.
74. Li, Q., Guo, C. & Liu, C.-Z. (2014). Dynamic microwave-assisted alkali pretreatment of cornstalk to enhance hydrogen production via co-culture fermentation of *Clostridium thermocellum* and *Clostridium thermosaccharolyticum*. *Biomass and Bioenergy*, 64, 220–229.
75. Li, S., Li, F., Zhu, X., Liao, Q., Chang, J.-S. & Ho, S.-H., (2022b). Biohydrogen production from microalgae for environmental sustainability. *Chemosphere* 291, 132717.
76. Li, X., Krooss, B. M., Weniger, P. & Littke, R. (2017). Molecular hydrogen (H₂) and light hydrocarbon gases generation from marine and lacustrine source rocks during closed-system laboratory pyrolysis experiments. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 126, 275-287.
77. Liu, W., Cui, Y., Du, X., Zhang, Z., Chao, Z. & Deng, Y. (2016). High efficiency hydrogen evolution from native biomass electrolysis. *Energy & Environmental Science*, 9(2), 467-472.
78. Liu, W., Liu, C., Gogoi, P. & Deng, Y. (2020). Overview of biomass conversion to electricity and hydrogen and recent developments in low-temperature electrochemical approaches. *Engineering*, 6(12), 1351-1363.
79. Lopez, G., Garcia, I., Arregi, A., Santamaria, L., Amutio, M., Artetxe, M., Bilbao, J. & Olazar, M. (2020). Thermodynamic assessment of the oxidative steam reforming of biomass fast pyrolysis volatiles. *Energy Conversion Management*, 214, 112889.
80. Lopez-Hidalgo, A.M., Smolinski, A. & Sanchez, A. (2022). A meta-analysis of research trends on hydrogen production via dark fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 13300-13339.
81. Lu, C., Zhang, Z., Ge, X., Wang, Y., Zhou, X., You, X., Liu, H. & Zhang, Q. (2016). Bio-hydrogen production from apple waste by photosynthetic bacteria HAU-M1. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(31), 13399–13407.
82. Lu, Y., Jin, H. & Zhang, R. (2019). Evaluation of stability and catalytic activity of Ni catalysts for hydrogen production by biomass gasification in supercritical water. *Carbon Resources Conversion*, 2(1), 95-101.
83. Lu, Y., Lai, Q., Zhang, C., Zhao, H., Ma, K., Zhao, X., Chen, H., Liu, D. & Xing, X.-H. (2009). Characteristics of hydrogen and methane production from cornstalks by an augmented two- or three-stage anaerobic fermentation process. *Bioresource Technology*, 100(12), 2889–2895.
84. Łukajtis, R., Holowacz, I., Kucharska, K., Glinka, M., Rybarczyk, P., Przyjazny, A. & Kamiński, M. (2018). Hydrogen production from biomass using dark fermentation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 91, 665–694.
85. Ly, H. V., Kim, S. -S., Choi, J. H., Woo, H. C. & Kim, J. (2016). Fast pyrolysis of *Saccharina japonica* alga in a fixed-bed reactor for bio-oil production, *Energy Conversion Management* 122, 526-534.
86. Manish, S. & Banerjee, R. (2008). Comparison of biohydrogen production processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1), 279-286.
87. Marbán, G. & Valdés-Solís, T. (2007). Towards the hydrogen economy? *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(12), 1625-1637.
88. Mazlan, M. A. F., Uemura, Y., Osman, N. B. & Yusup, S. (2015). Fast pyrolysis of hardwood residues using a fixed bed drop-type pyrolyzer, *Energy Conversion Management*, 98, 208-214.
89. Minowa, T. & Ogi, T. (1998). Hydrogen production from cellulose using a reduced nickel catalyst. *Catalysis Today*, 45(1-4), 411-416.
90. Mirza, S. S., Qazi, J. I., Zhao, Q. & Chen, S. (2013). Photo-biohydrogen production potential of *Rhodobacter capsulatus*-PK from wheat straw. *Biotechnology for Biofuels*, 6(1), 1-12.
91. Mishra, P., Krishnana, S., Rana, S., Singh, L., Sakinah, M. & Wahid, Z.Ab. (2019). Outlook of fermentative hydrogen production techniques: An overview of dark, photo and integrated dark-photo fermentative approach to biomass. *Energy Strategy Reviews* 24, 27–37.

92. **Mona, S., Kumar, S. S., Kumar, V., Parveen, K., Saini, N., Deepak, B. & Pugazhendhi, A. (2020).** Green technology for sustainable biohydrogen production (waste to energy): a review. *Science of Total Environment* 728, 138481.
93. **Morali, U. & Sensoz, S. (2015).** Pyrolysis of hornbeam shell (*Carpinus betulus* L.) in a fixed bed reactor: characterization of bio-oil and bio-char, *Fuel*, 150, 672-678.
94. **Morali, U., Yavuzel, N. & Sensoz, S. (2016).** Pyrolysis of hornbeam (*Carpinus betulus* L.) sawdust: characterization of bio-oil and bio-char, *Bioresource Technology*, 221, 682-685.
95. **Nagarajan, D., Lee, D.-J., Kondo, A. & Chang, J.-S. (2017).** Recent insights into biohydrogen production by microalgae – From biophotolysis to dark fermentation. *Bioresource Technology*, 227, 373–387.
96. **Ni, M., Leung, D. Y., Leung, M. K. & Sumathy, K. J. F. P. T. (2006).** An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Processing Technology*, 87(5), 461-472.
97. **Osada, M., Sato, T., Watanabe, M., Adschiri, T. & Arai, K. (2004).** Low-temperature catalytic gasification of lignin and cellulose with a ruthenium catalyst in supercritical water. *Energy & Fuels*, 18(2), 327-333.
98. **Ozmihci, S. & Kargi, F. (2010).** Bio-hydrogen production by photo-fermentation of dark fermentation effluent with intermittent feeding and effluent removal. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(13), 6674-6680.
99. **Pal, D. B., Singh, A. & Bhatnagar, A. (2021).** A review on biomass based hydrogen production technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*.
100. **Pandey, B., Prajapati, Y. K. & Sheth, P. N. (2019).** Recent progress in thermochemical techniques to produce hydrogen gas from biomass: A state of the art review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(47), 25384-25415.
101. **Parthasarathy, P. & Narayanan, K. S. (2014).** Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield – A review. *Renewable Energy*, 66, 570–579.
102. **Prasertcharoensuk, P., Bull, S. J. & Phan, A. N. (2019).** Gasification of waste biomass for hydrogen production: Effects of pyrolysis parameters. *Renewable Energy*, 143, 112-120.
103. **Prins, M. J., Ptasinski, K. J. & Janssen, F. J. J. G. (2003).** Thermodynamics of gas-char reactions: first and second law analysis. *Chemical Engineering Science*, 58(3-6), 1003-1011.
104. **Quan, C., Gao, N. & Wu, C. (2018).** Utilization of NiO/porous ceramic monolithic catalyst for upgrading biomass fuel gas. *Journal of the Energy Institute*, 91(3), 331–8.
105. **Rafieenia, R., Pivato, A., Schievano, A. & Lavagnolo, M. C. (2018).** Dark fermentation metabolic models to study strategies for hydrogen consumers inhibition. *Bioresource Technology*. 267, 445-457.
106. **Rai, P. K. & Singh, S. P. (2016).** Integrated dark- and photo-fermentation: Recent advances and provisions for improvement. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(44), 19957–19971.
107. **Rai, P. K., Singh, S. P., Asthana, R. K. & Singh, S. (2014).** Biohydrogen production from sugarcane bagasse by integrating dark-and photo-fermentation. *Bioresource Technology*, 152, 140-146.
108. **Rand, D. A. J. (2011).** A journey on the electrochemical road to sustainability. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15(7-8), 1579–1622.
109. **Reungsang, A., Zhong, N., Yang, Y., Sittijunda, S., Xia, A. & Liao, Q. (2018).** Hydrogen from Photo Fermentation. *Bioreactors for Microbial Biomass and Energy Conversion*, 221–317.
110. **Rezaeitavabe, F., Saadat, S., Talebbeydokhti, N., Sartaj, M. & Tabatabaei, M. (2020).** Enhancing biohydrogen production from food waste in single-stage hybrid dark-photo fermentation by addition of two waste materials (exhausted resin and biochar). *Biomass and Bioenergy* 143, 105846.
111. **Salam, M. A., Ahmed, K., Akter, N., Hossain, T. & Abdullah, B. (2018).** A review of hydrogen production via biomass gasification and its prospect in Bangladesh. *International Journal of Hydrogen Energy* 43(32):14944-14973.
112. **Saleem, M., Lavagnolo, M. C. & Spagni, A. (2018).** Biological hydrogen production via dark fermentation by using a side-stream dynamic membrane bioreactor: effect of substrate concentration. *Chemical Engineering Journal*, 349, 719-727.
113. **Santamaria, L., Arregi, A., Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J. & Olazar, M. (2020).** Effect of La₂O₃ promotion on a Ni/Al₂O₃ catalyst for H₂ production in the in-line biomass pyrolysis-reforming. *Fuel*; 262, 116593.
114. **Saravanan, A., Kumar, P. S., Aron, N. S. M., Jeevanantham, S., Karishma, S., Yaashikaa, P. R., Chew, W.K. & Show, P. L. (2021).** A review on bioconversion processes for hydrogen production from agro-industrial residues. *International Journal of Hydrogen Energy*. Article in Press.
115. **Sawai, O., Nunoura, T. & Yamamoto, K. (2014).** Supercritical water gasification of sewage sludge using bench-scale batch reactor: advantages and drawbacks. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 16(1), 82-92.

116. Saxena, R. C., Seal, D., Kumar, S. & Goyal, H. B. (2008). Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(7), 1909-1927.
117. Setiabudi, H.D., Aziz, M.A.A., Abdullah, S., Teh, L.P. & Jusoh, R. (2020). Hydrogen production from catalytic steam reforming of biomass pyrolysis oil or bio-oil derivatives: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 18376-18397.
118. Shayan, E., Zare, V. & Mirzaee I. (2018). Hydrogen production from biomass gasification; a theoretical comparison of using different gasification agents. *Energy Conversion Management*, 159:30-41.
119. Shin, J. H. & Park, T. H. (2013). Advancement of biohydrogen production and its integration with fuel cell technology. *Bioprocessing Technologies in Biorefinery for Sustainable Production of Fuels, Chemicals, and Polymers*, 263-278.
120. Shirley, J., Duarte, J. L., Alviso, D. & Rolon, J. C. (2016). Effect of temperature and particle size on the yield of bio-oil, produced from conventional coconut core pyrolysis, *International Journal Chemical Engineering Applications*. 7 (2), 102-108.
121. Show, K. Y., Lee, D. J., Tay, J. H., Lin, C. Y. & Chang, J. S. (2012). Biohydrogen production: Current perspectives and the way forward. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(20), 15616–15631.
122. Show, K.-Y. & Lee, D.-J. (2013). Bioreactor and Bioprocess Design for Biohydrogen Production. *Biohydrogen*, 317–337.
123. Show, K.-Y., Yan, Y.-G. & Lee, D.-J. (2019). Biohydrogen Production: Status and Perspectives. *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels*, 693–713.
124. Sivagurunathan, P., Kumar, G., Mudhoo, A., Rene, E. R., Saratale, G. D., Kobayashi, T., Xu, K., Kim, S.-H. & Kim, D.-H. (2017). Fermentative hydrogen production using lignocellulose biomass: an overview of pretreatment methods, inhibitor effects and detoxification experiences. *Renewable Sustainable Energy Review*, 77:28-42.
125. Siwal, S. S., Zhang, Q., Sun, C., Thakur, S., Gupta, V. K. & Thakur, V. K. (2020). Energy production from steam gasification processes and parameters that contemplate in biomass gasifier—A review. *Bioresource Technology*, 297, 122481.
126. Song, Z.-X., Wang, Z.-Y., Wu, L.-Y., Fan, Y.-T. & Hou, H.-W. (2012). Effect of microwave irradiation pretreatment of cow dung compost on bio-hydrogen process from corn stalk by dark fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(8), 6554–6561.
127. Sorensen B. (2012). Hydrogen and Fuel Cells: Emerging Technologies and Applications, (2012). *Academic Press*, 2012, 492.
128. Srivastava, N., Srivastava, M., Kushwaha, D., Gupta, V. K., Manikanta, A., Ramteke, P. W. & Mishra, P. K. (2017). Efficient dark fermentative hydrogen production from enzyme hydrolyzed rice straw by *Clostridium pasteurianum* (MTCC116). *Bioresource Technology*, 238, 552-558.
129. Su, H., Yan, M. & Wang, S. (2022). Recent advances in supercritical water gasification of biowaste catalyzed by transition metal-based catalysts for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 154, 111831.
130. Tan, Y. L., Abdullah, A. Z. & Hameed, B. H. (2017). Fast pyrolysis of durian (*Durio zibethinus* L) shell in a drop-type fixed bed reactor: pyrolysis behavior and product analyses, *Bioresource Technology* 243, 85-92.
131. Tezer, Ö., Karabag, N., Ongen, A., Colpan, C. O. & Ayol, A. (2022). Biomass gasification for sustainable energy production: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47, 15419- 15433.
132. Tian, Q.-Q., Liang, L. & Zhu, M.-J. (2015). Enhanced biohydrogen production from sugarcane bagasse by *Clostridium thermocellum* supplemented with CaCO₃. *Bioresource Technology*, 197, 422–428.
133. Tursun, Y., Xu, S., Abulikemu, A. & Dilinuer, T. (2019). Biomass gasification for hydrogen rich gas in a decoupled triple bed gasifier with olivine and NiO/olivine. *Bioresour Technology*, 272:241–8.
134. Valle, B., García-Gómez, N., Remiro, A., Bilbao, J. & Gayubo, A.G. (2020). Dual catalyst-sorbent role of dolomite in the steam reforming of raw bio-oil for producing H₂-rich syngas. *Fuel Process Technology*; 200, 106316.
135. Varma, A. K. & Mondal, P. (2017). Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. *Industrial Crops and Products*, 95, 704-717.
136. Waheed, Q. M. K., Wu, C. & Williams, P. T. (2016). Hydrogen production from high temperature steam catalytic gasification of bio-char. *Journal of the Energy Institute*, 89(2), 222–230.
137. Wang, J. & Wan, W. (2009). Factors influencing fermentative hydrogen production: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(2), 799-811.

138. Wang, J. & Yin, Y. (2018). Fermentative hydrogen production using various biomass-based materials as feedstock. *Renewable Sustainable Energy Review*, 92, 284-306.
139. Wang, J., Zhao, B., Liu, S., Zhu, D., Huang, F., Yang, H., Guan, H., Song, A., Xu, D., Sun, L., Xie, H., Wei, W., Zhang, W. & Pedersen, T. H. (2022). Catalytic pyrolysis of biomass with Ni/Fe-CaO-based catalysts for hydrogen-rich gas: DFT and experimental study. *Energy Conversion and Management* 254, 115246.
140. Xu, C., Chen, S., Soomro, A., Sun, Z. & Xiang, W. (2018). Hydrogen rich syngas production from biomass gasification using synthesized Fe/CaO active catalysts. *Journal of the Energy Institute*, 91, 805-816.
141. Yamaguchi, A., Hiyoshi, N., Sato, O., Bando, K. K., Osada, M. & Shirai, M. (2009). Hydrogen production from woody biomass over supported metal catalysts in supercritical water. *Catalysis Today*, 146(1-2), 192-195.
142. Yang, H., Wang, D., Li, B., Zeng, Z., Qu, L., Zhang, W. & Chen, H. (2018). Effects of potassium salts loading on calcium oxide on the hydrogen production from pyrolysis-gasification of biomass. *Bioresource Technology*, 249:744–50.
143. Yang, M., Shao, J., Yang, H., Zeng, K., Wu, Z., Chen, Y., Bai, X. & Chen, H. (2019). Enhancing the production of light olefins and aromatics from catalytic fast pyrolysis of cellulose in a dualcatalyst fixed bed reactor. *Bioresource Technology*; 273:77–85.
144. Yang, S., Chen, L., Sun, L., Xie, X., Zhao, B., Si, H., Zhang, X. & Hua, D. (2021). Novel Ni-Al nanosheet catalyst with homogeneously embedded nickel nanoparticles for hydrogen-rich syngas production from biomass pyrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*. 46, 1762–1776.
145. Yang, Z., Kumar, A., Huhnke, R. L., Buser, M. & Capareda, S. (2016). Pyrolysis of eastern redcedar: distribution and characteristics of fast and slow pyrolysis products, *Fuel*, 166, 157-165.
146. Yanik, J., Ebale, S., Kruse, A., Saglam, M. & Yüksel, M. (2008). Biomass gasification in supercritical water: II. Effect of catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(17), 4520-4526.
147. Yao, D., Hu, Q., Wang, D., Yang, H., Wu, C., Wang, X. & Chen, H. (2016). Hydrogen production from biomass gasification using biochar as a catalyst/support. *Bioresource Technology*, 216, 159–164.
148. Yorgun, S. & Yıldız, D. (2015). Slow pyrolysis of paulownia wood: effects of pyrolysis parameters on product yields and bio-oil characterization, *Journal of Analytical Applied Pyrolysis* 114, 68-78.
149. Yoshida, T., Oshima, Y. & Matsumura, Y. (2004). Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water. *Biomass and Bioenergy*, 26(1), 71-78.
150. Zagrodnik, R. & Łaniecki, M. (2017). Hydrogen production from starch by co- culture of *Clostridium acetobutylicum* and *Rhodobacter sphaeroides* in one step hybrid dark and photofermentation in repeated fed-batch reactor, *Bioresource Technology* 298–306.
151. Zhang, Z., Yue, J., Zhou, X., Jing, Y., Jiang, D. & Zhang, Q. (2014). Photo-fermentative bio-hydrogen production from agricultural residue enzymatic hydrolyzate and the enzyme reuse. *Bioresources*, 9(2), 2299-2310.
152. Zhao, B., Yang, H., Zhang, H., Zhong, C., Wang, J., Zhu, D., Guan, H., Sun, L., Yang, S., Chen, L. & Xie, H. (2021). Study on hydrogen-rich gas production by biomass catalytic pyrolysis assisted with magnetic field. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 157, 105227.
153. Zhao, B., Zhang, X., Sun, L., Meng, G., Chen, L. & Xiaolu, Y. (2010). Hydrogen production from biomass combining pyrolysis and the secondary decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(7), 2606-2611.
154. Zhao, B., Zhang, X., Xu, A., Ding, W., Sun, L., Chen, L., Guan, H., Yang, S. & Zhou, W. (2018). A study of the in-situ CO₂ removal pyrolysis of Chinese herb residue for syngas production. *Sci Total Environ*; 626:703–9.