

## Kenaf Hidrolizi Sonrası Kalan Katı Atığın Gazlaştırılması

Bahar MERYEMOĞLU\*<sup>1</sup>, Arif HASANOĞLU<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Çukurova Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı, 01330, Adana

<sup>2</sup>Çukurova Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 01330, Adana

(Alınış / Received: 24.11.2016, Kabul / Accepted: 28.02.2017, Online Yayınlanma / Published Online: 20.04.2017)

**Anahtar Kelimeler**  
Gazlaştırma,  
Hidrojen,  
Katalizör,  
Kenaf

**Özet:** Bu çalışmada kenaf biyokütlesinin subkritik su içinde hidrolizi sonucu çözünmeden kalan katı atığın katalitik gazlaştırılması gerçekleştirilmiştir. Gazlaştırma deneyleri farklı sıcaklıklarda (400, 500, 600, 700 °C), 0,62 cm dış ve 0,40 cm iç çapındaki paslanmaz çelikten yapılmış ve uzunluğu 40 cm olan reaktörde gerçekleştirilmiştir. Deneylerde katalizör olarak K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve karbon destekli %5'lik Ru kullanıldı. Katalizörsüz deneylerde hidrojen oluşumu gözlenmezken en yüksek hidrojen (947 mL H<sub>2</sub>) verimi 700 °C'de Ru katalizörü kullanıldığında elde edilmiştir. 700 °C'de yapılan gazlaştırma deneyleri sonunda elde edilen sulu çözeltilerin toplam organik karbon (TOC) değerleri kullanılan katalizöre bağlı olarak TiO<sub>2</sub> > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CaO > Ru şeklinde azalmıştır.

## Gasification of Solid Residue Left after Kenaf Hydrolysis

**Keywords**  
Gasification,  
Hydrogen,  
Catalyst,  
Kenaf

**Abstract:** The present study was carried out to catalytic gasification of the solid residue left after kenaf hydrolysis in subcritical water. The gasification experiments carried out in a stainless steel tubular reactor (40 cm in length, inner and outer diameter of 0.62 and 0.40 cm, respectively) at the different temperatures (400, 500, 600, 700°C). Catalytic activities were investigated catalysts such as K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and %5 Ru on carbon. The highest hydrogen yield (947 mL H<sub>2</sub>) was obtained at 700 °C with using Ru catalyst, while no hydrogen formation was observed in the absence of catalyst. The total organic carbon (TOC) values of the aqueous solutions obtained after gasification experiments at 700 °C decreased with following order, TiO<sub>2</sub> > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CaO > Ru, depending on the catalyst.

### 1. Giriş

Termokimyasal olarak gazlaştırma, biyokütle ve kömür gibi maddelerin yüksek sıcaklıkta kısmi oksidasyon ile gaz/buhar ve katı faz ürünlere dönüştürülmesidir. Dönüşüm sonrası genellikle gaz fazı "sentez gazı" olarak adlandırılmaktadır ve güç üretiminde ya da biyoyakıt eldesinde kullanılabilir. Bu sentez gazı etan, propan gibi hafif hidrokarbonlar ve 250-300 °C'de kondense olmuş tar gibi ağır hidrokarbonlar dışında karbondioksit (CO), hidrojen (H<sub>2</sub>) ve karbondioksitten (CO<sub>2</sub>) oluşmaktadır. "Char" olarak adlandırılan katı faz ise organik bileşenlerin dönüştürülemeyen fraksiyonunu ve işlem görmüş biyokütleden var olan inert bileşikleri içermektedir. Bu dönüşüm, hammadde de bulunan karbonun kısmi oksidasyonunu ortaya koymaktadır ve bu oksidasyon işlemi genellikle hava, oksijen, buhar veya karbondioksit gibi gazlaştırıcı ajan varlığında gerçekleşir. Biyokütleden gazlaştırma prosesi etkili bir dönüştürme teknolojisi olarak kabul edilen bir

atılımdır. Elde edilen gazların uygulamaları çok geniştir, gaz tribünlerinde, yakıt hücrelerinde ve kimyasal sentezlerde kullanılmaktadır [1].

Biyokütlenin gazlaştırılmasında süperkritik ve subkritik suyun kullanılması ile ilgili araştırmalar yaklaşık otuz yıl geriye gitmesine rağmen [2,3] sulu fazda reformlama (Aqueous Phase Reforming: APR) tekniğinin geliştirilmesine ilişkin çalışmalar oldukça yenidir. Bu yöntemlerde biyokütle kaynaklı bileşikler katalitik bozundurmaya uğratarak hidrojen ağırlıklı gaz ürünler elde edilmektedir. Genellikle APR prosesinde katalizör olarak destekli Pt, Ru, Pd vb gibi değerli metal katalizörleri kullanılmaktadır. APR yöntemi ile yapılan gazlaştırma çalışmaları genel olarak biyokütle türevli model bileşiklerle sınırlıdır. Model bileşikler yerine gerçek lignoselülozik biyokütlenin çevre dostu yöntemle suda çözünebilir hale dönüştürülmesi ve bunların APR işlemi ile gazlaştırılmasına yönelik çalışmalar grubumuz tarafından geliştirilmiştir [4-7]. Bu proseste biyokütle örnekleri çevreci bir yaklaşımla suda hidroliz

edilerek biyokütle hidrolizatları elde edilmektedir. Biyokütlenin %72'den fazlası hidroliz edilmektedir [4-7]. Daha sonra elde edilen hidrolizat APR yöntemi ile gazlaştırılarak yüksek hidrojen içerikli gaz ürünlere dönüştürülür [4-7]. Ancak bu proseste hidroliz işlemi sonunda çözünmeden kalan atığın tekrar gazlaştırılması konusunda literatürde yeterince çalışma yer almamaktadır. Dolayısıyla, bu çalışmada biyokütlenin hidrolizi işleminden sonra çözünmeden kalan katı atığın daha yüksek sıcaklıklarda atmosferik basınçta buhar faz reformlama (AVPR) ile gazlaştırılması ve oluşan gaz ürünlerin nitel ve nicel analizleri gerçekleştirildi. Çalışmada kıymetli metal katalizörün (Ru) yanı sıra daha ucuz sayılabilecek katalizörler ( $K_2CO_3$ , CaO,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ) kullanılarak bu katalizörlerin katı atığın gazlaştırma verimine etkileri incelendi.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyal

Çalışmada lignoselülozik materyal kaynağı olarak kullanılan kenaf (*Hibiscus cannabinus L.*) bitkisi, Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi'nden temin edilmiştir ve  $53,1 \pm 2,2\%$  selüloz,  $14,7 \pm 3,7\%$  lignin içeriğine sahiptir. Kenaf (*Hibiscus cannabinus L.*) kökeni Afrika olan, Malvaceae ailesine ait ve yıllık yetişen bir elyaf bitkisidir. 4000 yıllık tarihi vardır. İdeal bir lif kaynağı olarak endüstride geniş kullanım alanına sahiptir. Ağaçlara kıyasla birim alandaki karbondioksiti absorplama hızı 4-5 kat daha fazladır. Böylelikle sera etkisini engelleyen bitki olarak karşımıza çıkmaktadır. Türkiye'de de kenaf bitkisinin üretim denemesi Tire'de yapılmış ve iyi sonuçlar elde edilmiştir. Katalizör olarak kullanılan  $K_2CO_3$ , CaO,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  ve %5 Ru/karbon ticari olarak satın alınmıştır.

### 2.2. Kenafın hidrolizi

Biyokütle materyali olan kenaf küçük parçalar halinde parçalayıcıda (blendarda) öğütüldükten sonra 500 mL'lik reaktör (Parr 4575 Model HP/HT) içinde hidroliz edilmiştir. Kenaf karbondioksit basıncı altına alınmış sub-kritik su ( $100^\circ C < T < 374,2^\circ C$  ve  $P < P_c$ ) ortamında hidroliz edilerek suda çözünmüş ürünlere dönüştürülmüştür. Hidroliz işlemi  $250^\circ C$ 'de, 4060 psi karbondioksit basıncı altında karıştırılmalı olarak 2 saat boyunca devam ettirilmiştir. Hidroliz sonrası elde edilen çözeltiler süzüldükten sonra kalan katı atık vakum etüvünde kurutulmuş ve gazlaştırma işlemlerinde kullanılmıştır. Gazlaştırma işlemlerinde kullanılan atığın % 57,67 C, % 4,53 H, % 0,51 N ve % 37,29 O içerdiği belirlendi.

### 2.3. Hidroliz sonrası kalan katı atığın gazlaştırılması

Hidroliz işleminden sonra çözünmeden kalan atığın AVPR prosesi ile katalitik gazlaştırılması

gerçekleştirildi. 0,5 g katı atık tüp şeklindeki reaktörün içerisine yerleştirildi, gerekli bağlantılar yapıldıktan sonra fırına (TF55035C-1 model Thermo Scientific Lindberg Blue M Tube Furnaces) konulmuştur. Su bir pompa yardımıyla boru şeklindeki reaktöre gönderilmiş ve oda sıcaklığından başlayarak istenilen sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Deneylerde kullanılan katalizör miktarı katı atığın kütlece %3'ü kadar metal içerecek şekilde ayarlanmıştır. Suda çözünen katalizörler impregnasyon yöntemi ile katı atığa emdirilmiştir. Suda çözünmeyen katalizörler ise katı ile bulamaç oluşturacak şekilde karıştırılmış ve daha sonra suyu uzaklaştırıldıktan sonra kullanılmıştır.

## 2.4. Analizler

Gazlaştırma deneyleri sonucunda oluşan gaz hacimleri gaz büreti ile ölçülmüştür. Gaz karışımlarının kompozisyonları, birinden argon diğerinden helyum taşıyıcı gazların geçtiği iki kanallı ve iki termal iletkenlik dedektörlü Varian-450 Gaz kromatograf ile standart gaz karışımı kullanılarak belirlendi.

Gerçekleştirilen tüm deneylerden sonra elde edilen sulu çözeltiler 0,2 µm naylon filtrelerden geçirildikten sonra toplam organik karbon (TOC) içerikleri Tekmar-Dohrmann Apollo 9000 karbon analizörü kullanılarak saptanmıştır.

## 3. Bulgular

Hidroliz sonrası kalan katı ürününün sıcaklığa bağlı olarak inorganik maddeleri, çözünmemiş organik katı ve organik bileşenlerin ısıl bozunması sonucunda oluşmuş karbonlu atıkları içermektedir [8,9]. Ayrıca hidroliz işlemi selüloz ve hemiselülozik yapıların daha kolay hidroliz olmaları sonucunda kalan katının lignin içeriği bakımından daha zengin olduğu anlaşılmaktadır. Çünkü lignoselülozik materyallerin hidrolizinden sonra kalan katının sem analizinde katı yüzeyindeki damlacık benzer yapıların lignin bileşenlerine ait olduğu bilinmektedir [10-12]. Hidroliz işleminden elde edilen katı atıklar lignin içeriği bakımından daha zengin oldukları için düşük sıcaklıklarda etkin bir gazlaşma eğilimi göstermemiştir. Dolayısıyla katı atıkların gazlaştırılması için en düşük sıcaklık değeri  $400^\circ C$  olarak belirlenmiş ve bu sıcaklıktan başlayarak  $700^\circ C$ 'ye kadar sıcaklıklarda gazlaştırma deneyleri yapılmıştır.  $400^\circ C$  sıcaklıkta çeşitli katalizörlerin kullanıldığı katı atığın gazlaştırılmasına ait sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir. En fazla gaz (85,0 mL)  $K_2CO_3$  ve Ru katalizörünün birlikte kullanılmasıyla elde edilmiştir. Tek başına Ru katalizörü kullanıldığında 32,0 mL gaz oluşmuştur. En az gaz (15 mL) ise katalizörsüz deneylerden elde edilmiştir. Hidrojen oluşumu açısından sonuçlar incelendiğinde en fazla hidrojen (73,3 mL) yine  $K_2CO_3$  ve Ru katalizörünün birlikte kullanılmasından elde edilmiştir.

**Tablo 1.** Kenafın hidrolizi sonrası çözünmeden kalan katının 400 °C'de farklı katalizörle gazlaştırılması sonucu oluşan gazın kompozisyonu

Katalizör	Gaz Hacmi (mL)	Gaz kompozisyonu (mL gaz)			
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
-	15,0±2,2	-	14,7±1,7	0,3±0,1	-
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	23,5±2,1	-	21,4±2,7	2,1±0,6	-
CaO	10,0±1,4	-	9,3±1,8	0,8±0,4	-
TiO <sub>2</sub>	13,0±1,8	-	12,6±1,1	0,4±0,1	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,2±1,9	8,8±1,8	1,1±0,8	0,11±0,07	0,05±0,01
Ru	32,0±3,5	14,0±2,1	12,8±1,0	4,2±0,1	1,0±0,7
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +Ru*	85,0±21,1	73,3±17,0	10,5±3,4	0,2±0,1	1,1±0,8

\*%3 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve 0,2 g Ru katalizör kullanılmıştır.

400 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde katalizörsüz ve bazı (K, Ca ve Ti bazlı) katalizörlü deneylerde hidrojen oluşumu gözlenmezken, katalizör kullanılmasıyla hidrojen oluşumu gözlenmiştir. Sadece Ru katalizörü ile gerçekleştirilen deneylerde 14,0 mL H<sub>2</sub> gazı oluşurken, potasyum ve Ru katalizörünün birlikte kullanılmasıyla bu değer 3 kat artmıştır (73,0 mL H<sub>2</sub>).

Gazlaştırma prosesini etkileyen birçok parametre bulunmaktadır ve sıcaklık bu parametrelerin en önemlilerinden biridir. Atığın katalitik gazlaştırılmasında sıcaklığın rolü Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Ru katalizörleri kullanılarak test edildi. Bunun için hem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hem de Ru katalizörü ile 400, 500, 600 ve 700°C sıcaklıklarda bir seri deney yapıldı. Buradan elde edilen sonuçlar Tablo 2 ve Tablo 3'te verilmiştir. Her iki katalizörün kullanıldığı deneyde sıcaklığın artırılmasıyla birlikte toplam gaz hacmi ve hidrojen oluşumu çok ciddi oranda artmıştır. Benzer artışlar diğer gazların (CO<sub>2</sub>, CO ve CH<sub>4</sub>) oluşumunda da gözlenmiştir. Özellikle sıcaklığın 700°C'ye çıkarılmasıyla birlikte gaz miktarlarındaki artış da önemli derecede artmıştır. Katalitik biyokütle gazlaştırılmasında kum, alümina, Rh/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ya da dolomit gibi, reformlama katalizörlerinin kullanılmasının su-gaz değişim ve kreaking reaksiyonlarını katalizlediğinden daha yüksek miktarda hidrojen elde edilmiştir [13, 14]. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Ru katalizörlerinin gazlaştırma verimleri ve hidrojen seçicilikleri kıyaslandığında Ru katalizörünün bütün sıcaklıklarda açık ara üstün olduğu ortadadır (Tablo 2 ve Tablo 3). 700 °C sıcaklıkta Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün kullanıldığı deneyde 287,5 mL toplam gaz (216,7 mL'si hidrojen) oluşurken aynı koşullarda Ru'un kullanıldığı deneyde toplam 1265 ml (947 mL'si hidrojen) gaz oluşmuştur. Isıl işlemler sırasında hidroliz sonrası kalan katının lignin fraksiyonundaki fenilpropan birimleri arasındaki bağlar kısmen parçalanmaktadır. Şiringil birimleri arasındaki aril eter bağlarının, guasil birimleri arasındaki bağlarla karşılaştırıldığında daha kolay bozunduğu bilinmektedir. Genel olarak bakıldığında, lignin termal bozunmaya karşı en dayanıklı yapıya sahiptir. Lignin 200 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya başlamakta ve öncelikli olarak beta-aril eter bağları kopmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ligninin metoksi içeriği azalır. Ekstraktif maddelerin

çoğu ısıl işlemler sırasında buharlaşabilmektedir [15-17]. Sonuç olarak sıcaklığın artırılmasıyla birlikte organik katıyı oluşturan çeşitli bağlar daha etkin kopmakta ve gaz ürünlere dönüşmektedir.

**Tablo 2.** Kenafın hidrolizi sonrası çözünmeden kalan katının farklı sıcaklıklarda Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile gazlaştırılması sonucu oluşan gazın kompozisyonu

Sıcaklık (°C)	Gaz Hacmi (mL)	Gaz kompozisyonu (mL gaz)				TOC, ppm
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	
400	11 ±1,4	0,4 ±0,2	9,7 ±2,1	0,6 ±0,1	0,3 ±0,1	385,4 ±1,8
500	25 ±7,1	8,7 ±1,2	4,7 ±3,5	5,4 ±4,0	6,3 ±5,2	388,7 ±2,4
600	97,5 ±3,5	61,0 ±5,4	8,3 ±0,3	12,3 ±1,7	16,0 ±7,0	483,2 ±2,0
700	287,5 ±3,5	216,7 ±1,6	30,8 ±1,1	19,6 ±0,2	20,5 ±0,6	370,2 ±2,1

Sıcaklığın artmasıyla birlikte genellikle çözüntinin TOC değerlerinde azalma gözlenmiştir. Ru'un kullanıldığı deneylerin TOC içerikleri Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün kullanıldığı deneylerden daha azdır. Bu sonuçlar hem katalizör çeşidinin hem de sıcaklığın çözüntinin TOC değerini etkilediğini gösteriyor.

**Tablo 3.** Kenafın hidrolizi sonrası çözünmeden kalan katının farklı sıcaklıklarda Ru katalizörü ile gazlaştırılması sonucu oluşan gazın kompozisyonu

Sıcaklık (°C)	Gaz Hacmi (mL)	Gaz kompozisyonu (mL gaz)				TOC, ppm
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	
400	32,0 ±3,5	14,0 ±2,1	12,8 ±1,0	4,2 ±0,1	1,0 ±0,7	299,9 ±2,2
500	215,1 ±7,4	185,1 ±7,2	23,0 ±2,8	0,9 ±0,1	6,1 ±0,1	267,8 ±1,9
600	483,2 ±12,1	406,2 ±8,4	75,8 ±4,4	-	1,0 ±0,1	244,6 ±2,7
700	1265 ±21,2	946,9 ±13,2	242,5 ±35,4	24,6 ±4,8	18,0 ±8,2	231,4 ±1,6

700 °C sıcaklıkta farklı katalizörler kullanılarak yapılan gazlaştırma deneylerine ait Tablo 4'te verilmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü üzere en iyi katalitik aktiviteyi gösteren katalizör Ru'dur. Ru'nun

kullanıldığı deneylerde oluşan toplam gaz miktarı diğer katalizörlü deneylerden elde edilenden 4 kat daha fazladır. Hidrojen oluşumu açısından da benzeri durum söz konusudur. Ru'un kullanıldığı deneyden elde edilen hidrojen miktarı diğer katalizörlerden elde edilen 4 kat daha fazladır (Tablo 4). Katalizörün kullanılmadığı deneyde sulu çözeltinin TOC değeri 587 ppm'dir. Katalizör kullanımı ile birlikte son çözeltinin TOC değeri azalmaktadır. En düşük TOC değeri (231 ppm) Ru katalizörünün kullanıldığı gazlaştırma deneylerinden elde edilmiştir.

**Tablo 4.** Kenafın hidrolizi sonrası çözünmeden kalan katının 700 °C'de çeşitli katalizörlerle gazlaştırılması sonucu oluşan gazın kompozisyonu ve çözeltilerin TOC içerikleri

Katalizör	Gaz Hacmi (ml)	Gaz kompozisyonu (ml gaz)				TOC, ppm
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	
-	150,5 ±0,7	104,3 ±8,6	12,6 ±0,4	18,2 ±5,0	15,4 ±3,9	587,4 ±2,3
TiO <sub>2</sub>	107,5 ±10,6	72,3 ±3,7	8,5 ±2,9	14,6 ±1,7	16,1 ±2,4	426,2 ±2,3
CaO	235,0 ±21,2	175,1 ±8,7	24,9 ±4,1	18,7 ±5,8	16,6 ±3,3	350,5 ±1,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	287,5 ±3,5	216,7 ±1,6	30,8 ±1,1	19,6 ±0,2	20,5 ±0,6	370,2 ±2,1
Ru	1265 ±21,2	946,9 ±13,2	242,5 ±35,4	24,6 ±4,8	18,0 ±8,2	231,4 ±1,6

Sonuç olarak, en düşük TOC (231 ppm), en yüksek toplam gaz (1265 mL) ve en çok hidrojen (947 mL) Ru katalizörünün kullanıldığı deneyden elde edilmiştir. Dolayısıyla gazlaştırmada kullanılan en etkin katalizör Ru katalizörüdür.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Günümüzde biyokütle kaynaklarından daha verimli enerji elde edilebilmek amaçlanmaktadır. Bu nedenle biyokütleden enerji eldesinde modern biyokütle teknolojileri kullanılmaktadır. Gazlaştırmada kullanılan hidrolizatlar subkritik koşullarda elde edilmektedir ve hidroliz sonrası biyokütlenin bir kısmı hidroliz olmadan kalmaktadır. Bu hidroliz olmayan kısım lignin açısından zengindir. Bu çalışmada, hidroliz işleminden sonra çözünmeden kalan atığın AVPR prosesi ile katalitik gazlaştırılması farklı sıcaklıklarda (400, 500, 600, 700 °C) gerçekleştirilerek bu katı atığın biyokütle teknolojilerinde kullanılacak kaynak olma olasılığı ve gazlaşma verimi araştırılmıştır. Katı atığın 400 °C'de gazlaşma verimi çok azdır. Ru katalizörü eşliğinde yapılan deneylerde 400 °C'de elde edilen hidrojen miktarı 14 mL iken 700 °C'de bu değer 946 mL olmuştur. Katı atığın gazlaştırılmasında Ru katalizörünün kullanıldığı deneylerde oluşan toplam gaz ve hidrojen miktarı diğer katalizörlerin (TiO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kullanıldığı deneylerden elde edilenden 4 kat daha fazla olmuştur. Sonuç olarak hidroliz işleminden arta kalan katı atıklar yüksek sıcaklıklarda sıvı ve diğer kömür gibi fosil kaynaklı materyallerle birlikte

gazlaştırılarak hidrojen zengin gaz eldesi prosesinde kullanılabilir.

#### Teşekkür

Bu çalışmanın gerçekleşmesindeki desteklerinden dolayı TÜBİTAK (114M146 nolu proje) ve Ç.Ü. BAP (FUK4370 nolu proje) birimine teşekkür ederiz.

#### Kaynakça

- [1] Yoshida, T., Oshima, Y., Matsumura, Y. 2004. "Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water", *Biomass and Bioenergy*, 26, 71-78.
- [2] Bobleter, O., Consin R., 1979. "Degradation of popular lignin by hydrothermal treatment". *Cellulose Chemistry and Technology*, 13, 583-593.
- [3] Modell, M. 1985. "Gasification and liquefaction of forest products in supercritical water". In overend, R.P., Milne, T.A., Mudge, L.K. (eds.) "Fundamentals of thermochemical biomass conversion", Elsevier Applied Science Publishers, London, 95-119.
- [4] Meryemoglu, B., Hesenov, A., Irmak, S., Atanur, O.M., Erbatur, O. 2010. Aqueous-phase reforming of biomass using various types of supported precious metal and raneynickel catalysts for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 12580-12587.
- [5] Meryemoglu, B., Hasanoğlu, A., Kaya, B., Irmak, S., Erbatur, O. 2014. Hydrogen production from aqueous-phase reforming of sorghum biomass: an application of the response surface methodology, *Renewable Energy*, 62, 535-541.
- [6] Irmak, S., Öztürk, İ. 2010. Hydrogen rich gas production by thermocatalytic decomposition of kenaf biomass, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 5312-5317.
- [7] Kaya, B., Irmak, S., Hasanoğlu, A., Erbatur, O. 2014. Evaluation of various carbon materials supported Pt catalyts for aqueous-phase reforming of lignocellulosic biomass hydrolysate. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 10135-10140.
- [8] Pindoria, R.V., Chatzakis, I.N., Lim, J.Y., Herod, A.A., Dugweil, D.R. ve Kandiyoti, R., 1999. Hydrolysis of Sugar Cane Bagasse: Effect of Sample Configuration on Bio-oil Yields and Structures from Two Bench-scale Reactors. *Fuel*, 78, 55-63.
- [9] Murvvanashyaka, J.N., Pakdel, H., ve Roy, C., 2001. Separation of Syringol from Birch Wood-derived Vacuum Pyrolysis Oil. *Separation and Purification Technology*, 24, 155-165.
- [10] Donohoe B.S., Decker S.R., Tucker M.P., Himmel M.E., Vinzant T.B., 2008. Visualizing Lignin

Coalescence and Migration Through Maize Cell Walls Following Thermochemical Pretreatment. *Biotechnology and Bioengineering*, 101, 913-925.

- [11] Micic M, Benitez I, Ruano M., Mavers M., Jeremic M., Radotic K., Moy V., Leblanc RM., 2001. Probing the lignin nanomechanical properties and lignin-lignin interactions using the atomic force microscopy, *Chemical Physics Letters*, 347, 41-45.
- [12] Selig M.J., Viamajala S., Decker S.R., Tucker M.P., Himmel M.P., Vinzant T.B., 2007. Deposition of Lignin Droplets Produced During Dilute Acid Pretreatment of Maize Stems Retards Enzymatic Hydrolysis of Cellulose, *Biotechnology Progress*, 23, 1333-1339,
- [13] Asadullah, M., Miyazawa, T, Ito, Si., Kunimori, K., Koyama S, Tomishige K.A. 2004. Comparison of Rh/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts with steam reforming catalysts, dolomite and inert materials as bed materials in low throughput fluidized bed gasification systems. *Biomass Bioenergy*, 26, 269-79.
- [14] Bulushev, D.A, Ross, J.R.H. 2011. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: a review. *Catalysis Today*, 171, 1-13.
- [15] Yıldız, S. 2002, Isıl işlem uygulanan doğu kayını ve doğu ladini odunlarının fiziksel, mekanik, teknolojik ve kimyasal özellikleri. KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Orman End. Müh. Anabilim Dalı Doktora Tezi, 265s., Trabzon .
- [16] Kortelainen, S.M., Antikainen, T., Viitaniemi, P. 2006. "The water absorption of sapwood and heartwood of Scots pine and Norway spruce heat-treated at 170°C, 190°C, 210°C and 230°C". *Holz als Roh und Werkstoff*, 64, 192-197.
- [17] Kamdem, D. P., Pizzi, A., Jermannaud, A. 2002. Durability of heat-treated wood. *Holz als Roh und Werkstoff*, 60, 1-6.