



**TUNÇBİLEK LİNYİTİ VE PİRİNANIN SU BUHARI İLE AKIŞKAN
YATAKTA GAZLAŞTIRILMASI**

Hazal ÖZTAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2020

Hazal ÖZTAN tarafından hazırlanan “TUNÇBİLEK LİNYİTİ VE PİRİNANIN SU BUHARI İLE AKIŞKAN YATAKTA GAZLAŞTIRILMASI” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Doç. Dr. Hakan KAYI

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 29/12/2020

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Cevriye GENCER

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Hazal ÖZTAN

29/12/2020

TUNÇBİLEK LİNYİTİ VE PİRİNANIN SU BUHARI İLE BİRLİKTE AKIŞKAN YATAKTA GAZLAŞTIRILMASI

(Yüksek Lisans Tezi)

Hazal ÖZTAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2020

ÖZET

Hızla yenilenen teknoloji, teknolojiyi takip eden yeni endüstriyel kuruluşlar, artan insan nüfusu ve aktiviteleri günümüzdeki enerji ihtiyacını hiç olmadığı kadar artırmış durumdadır. Artan enerji ihtiyacı ise temel olarak birincil enerji kaynaklarından karşılanmakta ve kaynakların rezerv ömürleri açısından sıkıntıların olduğu bilinmektedir. Geleneksel enerji üretim sistemlerinin neden olduğu sera gazı emisyonları, fosil yakıta bağlı kül ve ağır metal içeriklerinin çevre sorunlarına yol açması da tükenen kaynaklara alternatiflerinin sunulmasını zorunlu hale getirmiştir. Enerji üretiminde kömürün gazlaştırılması ile yanabilen gaz ürünlere dönüştürülmesi verimli yollar sunmaktadır. Kömür gazlaştırma sistemlerinden elde edilen gaz ürün sentez gazı olarak adlandırılmaktadır. Sentez gazının bileşiminde yanabilen gazlar olan CH_4 , CO ve enerji taşıyıcısı H_2 bulunmaktadır. Sentez gazı, yanabilen gazlar sayesinde motorlarda kullanılabilirken aynı zamanda H_2 içeriğine sahip olduğundan değerli kimyasalların üretiminde de büyük rol almaktadır. Günümüzde kömürün gazlaştırılması çalışmaları yeniden hızlanmış ve alternatif yakıt olarak biyokütle kullanımı ön plana çıkarılmıştır. Biyokütle içeriğindeki karbonun değerlendirilmesi ve sentez gazındaki H_2 konsantrasyonunun desteklenmesi biyokütle gazlaştırılmasında amaçlanırken kömürle birlikte gazlaşma davranışının da belirlenmesi alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilmelerini kolaylaştırmaktadır. Akışkan yatak sistemlerinde çok iyi gaz-katı etkileşimi, homojen sıcaklık dağılımı ve besleme koşullarındaki esneklikler, kömür ve biyokütle gazlaştırmasında daha verimli gaz üretimine yardımcı olmaktadır. Bu nedenle, günümüzde kömür-biyokütle birlikte gazlaştırma çalışmalarında akışkan yatak sistemler çoğunlukla tercih edilmektedir. Bu tez kapsamında, yerli linyit kaynağı olan Tunçbilek linyitinden ve biyokütle kaynağı olan pirinadan su buharı gazlaştırması ile akışkan yatakta sentez gazı üretimi gerçekleştirilmiştir. Sentez gazındaki H_2 konsantrasyonuna gazlaştırma sıcaklığının ve yakıttaki pirina miktarının etkileri deneysel olarak incelenmiştir. Sıcaklık arttıkça H_2 konsantrasyonlarında artış olduğu belirlenmiştir. Gazlaştırma deneylerinde, pirina ve Tunçbilek linyitinin birlikte gazlaşabilme davranışı ve ayrıca pirinadaki alkali metal içeriğinin gazlaştırma için olumlu katalitik etkilerinin olduğu belirlenmiştir. Deneysel çalışmaların yanı sıra, sentez gazının denge bileşiminin belirlenmesi için Polymath programı ile teorik bir model oluşturulmuştur. Oluşturulan model yardımıyla gazlaştırma sıcaklığı ve buhar/yakıt oranı arttıkça H_2 konsantrasyonunun da artış göstereceği belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 91206
Anahtar Kelimeler : Gazlaştırma, akışkan yataklar, hidrojen, sentez gazı, biyokütle
Sayfa Adedi : 174
Danışman : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

STEAM GASIFICATION OF TUNÇBILEK LIGNITE AND OLIVE KERNEL IN A
FLUIDIZED BED

(M. Sc. Thesis)

Hazal ÖZTAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2020

ABSTRACT

Regenerating technologies, young industries that are following up new techniques, increasing human population and activities have enhanced the global energy requirement. The enhanced global energy requirement is mainly supplied with primary sources and it is known that the fossil fuels' remaining lives are troubled. Greenhouse gas emissions of conventional energy systems and environmental issues of fossil fuel ash and heavy metals make it necessary to find alternative energy sources. Conventional coal-burning systems are known as the most common techniques to produce energy. However, coal gasification processes offer more efficient ways to produce energy due to gas products. The gas product of gasification is called syngas. It contains combustible gases CH_4 , CO , and H_2 as an energy carrier. Syngas can be used both to burn in engines and to produce various chemicals. Nowadays, coal gasification researches are reawakened and biomass sources are being chosen as fuel. Assessing the carbon in the biomass content and supporting the H_2 concentration in the synthesis gas are aimed at the gasification of biomass, while determining the gasification behavior along with the coal facilitates their evaluation as an alternative energy source. Fluidized beds have a well gas-solid interaction, homogenous temperature pattern, and flexibility of fuel condition. Because of these advantages, fluidized beds are preferred to gasification. In this master thesis, the production of syngas in a fluidized bed was studied. Tunçbilek lignite and olive kernel were used as fuel. Gasification agent was selected as steam. The effects of gasification temperature and biomass ratio in fuel mixture on H_2 concentration were investigated experimentally. Synergy's co-gasification of lignite and olive kernel was obtained. Also, the catalytic effects of alkali metal contents in olive kernel were specified. In other respects, a theoretical model was developed to estimate the effects of steam/fuel ratio and temperature on syngas composition by using Polymath program. Experimental and model results showed that the H_2 concentration in syngas increased as the temperature was increased. As steam/fuel ratio was increased, H_2 concentration increased, too. Also, Potassium in olive kernel affected the gasification positively.

Science Code : 91206

Key Words : Gasification, fluidized beds, hydrogen, syngas, biomass

Page Number : 174

Supervisor : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca bana yol ve sabır gösteren, değerli bilgi ve zamanını benimle paylaşan, birlikte çalışmaktan onur duyduğum Hocam Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca her konuda bana sabırla yardımcı olan, destekleyen değerli Hocam Dr. Öğr. Üyesi Duygu UYSAL ZIRAMAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda beni destekleyen, yoluma ışık tutan, değerli fikirlerini ve zamanını benimle paylaşan çok kıymetli Hocam Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bugünlere gelmemde adım adım arkamda olan, her zaman sevgilerini hissettiğim sevgili annem Şengül ÖZTAN, babam Hakan ÖZTAN ve kardeşim Ahmet Ferhat ÖZTAN'a tüm kalbimle teşekkürlerimi sunarım.

Metal analizlerinin gerçekleştirilmesinde bana yardımcı olan Y. Müh. Hilal Seda DEMİREL'e, Meta Nikel Kobalt A. Ş. ve Ar-Ge Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KÖMÜR	5
2.1. Kömürün Kullanımını Belirleyen Özellikleri	7
2.2. Kömürün Kullanım Alanları	8
2.3. Dünya’da ve Türkiye’de Kömürün Durumu.....	9
3. BİYOKÜTLE.....	15
3.1. Biyokütlenin Kullanımını Belirleyen Özellikleri.....	17
3.2. Termokimyasal Dönüşüm Teknolojileri	18
3.3. Dünya’da ve Türkiye’de Biyokütle: Pirina	20
3.3.1. Pirina	21
4. GAZLAŞTIRMA	23
4.1. Gazlaştırma Reaksiyonlarının Kinetiği ve Termodinamiği	24
4.1.1. Su gazı reaksiyonu	25
4.1.2. Su gazı yönlendirme reaksiyonu	25
4.1.3. Boudouard reaksiyonu	25
4.1.4. Metanlaşma reaksiyonu.....	26

	Sayfa
4.1.5. Metan-buhar reforming reaksiyonu (SMR)	26
4.1.6. Gazlaştırma reaksiyonları denge sabitleri	26
4.2. Gazlaştırmayı Etkileyen Parametreler.....	28
4.2.1. Sıcaklık ve basınç etkisi.....	28
4.2.2. Yakıt bileşiminin etkisi	29
4.2.3. Gazlaştırıcı akışkanın etkisi	30
4.2.4. Gazlaştırıcı tipinin etkisi	31
4.2.5. Yatak malzemesinin etkisi	31
4.2.6. Yatakta kalış süresi	31
4.3. Gazlaştırıcıların Sınıflandırılması	31
4.3.1. Sürüklemeli yatak gazlaştırıcı	32
4.3.2. Plazma gazlaştırıcı	33
4.3.3. Sabit yataklı gazlaştırıcı	33
4.3.4. Akışkan yatak gazlaştırıcı	35
4.3.5. Gazlaştırıcıların karşılaştırılması	38
4.4. Dünya'daki Mevcut Gazlaştırma Sistemleri	40
4.4.1. Çok amaçlı gazlaştırıcı (Multi Purpose Gazlaştırıcı -MPG).....	40
4.4.2. British Gas Lurgi gazlaştırıcı	41
4.4.3. Lurgi Mark IV gazlaştırıcı	41
4.4.4. GE enerji (Chevron Texaco Gazlaştırıcı).....	42
4.4.5. ConocoPhillips E-Gas gazlaştırıcı	42
4.4.6. Shell gazlaştırıcı.....	42
4.4.7. Siemens gazlaştırıcı.....	42
4.4.8. PRENFLO gazlaştırıcı	43
4.4.9. Mitsubishi gazlaştırıcı (Mitsubishi Heavy Industries -MHI).....	43
4.4.10. KBR taşımali gazlaştırıcı	43

	Sayfa
4.4.11. Great Point Energy- Bluegas gazlaştırıcı	44
4.4.12. Yüksek sıcaklıklı Winkler gazlaştırıcı (HTW)	45
4.4.13. U-Gas gazlaştırıcı.....	45
4.5. Türkiye’deki Gazlaştırma Çalışmaları	45
4.6. Akışkan Yatakların Temel Prensipleri	47
4.6.1. Kabarcıklı ve Sirkülasyonlu Akışkan Yataklar.....	48
4.6.2. Akışkanlaşma ve yatak hidrodinamiği	49
4.6.3. Geldart partikül sınıflandırması	55
4.6.4. Akışkan yatakların avantajları ve dezavantajları	57
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	59
6. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	69
6.1. Tunçbilek Linyiti ve Pirinanın Yakıt Özellikleri	69
6.2. Sentez Gazı için Teorik Denge Kompozisyonunun Polymath ile Belirlenmesi .	71
6.3. Laboratuvar Ölçekli Akışkan Yataklı Gazlaştırma Sistemi ve Deney Yöntemi .	73
7. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	81
7.1. Sentez Gazı için Teorik Denge Kompozisyonunun Belirlenmesinde Polymath Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	81
7.2. Laboratuvar Ölçekli Akışkan Yataklı Sistemde Linyit ve Pirinanın Tek Başına Gazlaştırma Sonuçlarının Değerlendirilmesi	86
7.3. Laboratuvar Ölçekli Akışkan Yataklı Sistemde Pirina-Linyit Karışımlarının Birlikte Gazlaştırma Sonuçlarının Değerlendirilmesi	92
7.3.1. Pirinadaki alkali metal içeriğinin katalitik etkisinin değerlendirilmesi	99
8. SONUÇLAR.....	103
9. ÖNERİLER.....	107
KAYNAKLAR	109
EKLER.....	117
EK-1. Kaba analizlerin yapılışı.....	118

	Sayfa
EK-2. Linyit ve pirinanın fiziksel özelliklerinin belirlenmesi	122
EK-3. Polymath program girdileri ve sayısal sonuçları	126
EK-4. Akışkan yatak tasarımı	133
EK-5. Gazlaştırma reaksiyonları denge sabitlerinin belirlenmesi	149
EK-6. Gaz kromatografi sonuçları	153
ÖZGEÇMİŞ	174

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelgeler	Sayfa
Çizelge 2.1. Kömür ASTM sınıflandırması	6
Çizelge 3.1. 1990-2035 yılları arasında yakıt bazlı enerji tüketimi	20
Çizelge 4.1. Gazlaştırıcıların katı-gaz etkileşimlerinin karşılaştırılması	39
Çizelge 4.2. Sabit ve akışkan yataklı gazlaştırıcıların temel özelliklerinin karşılaştırılması	40
Çizelge 4.3. Türkiye’de pilot gazlaştırma tesisleri	46
Çizelge 6.1. Linyit ve pirinaya ait kaba analiz sonuçları	70
Çizelge 6.2. Linyit ve pirinaya ait elementel analiz sonuçları	70
Çizelge 6.3. Malzemelere ait metal miktarları	71
Çizelge 7.1. Kütlece %100 linyit için analiz sonuçları	88
Çizelge 7.2. Gazlaştırma reaksiyonları denge sabitleri	89
Çizelge 7.3. Kütlece %25 pirina- %75 linyit karışımına ait analiz sonuçları	93
Çizelge 7.4. Kütlece %50 pirina- %50 linyit karışımına ait analiz sonuçları	94
Çizelge 7.5. Kütlece %75 pirina- %25 linyit karışımına ait analiz sonuçları	95

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekiller	Sayfa
Şekil 2.1. Turba, kahverengi kömür ve bitümlü kömür oluşumu	6
Şekil 2.2. Kömür çeşitleri ve kullanım alanları	9
Şekil 2.3. Dünya işletilebilir kömür rezervlerinin çeşitlerine göre dağılımı.....	10
Şekil 2.4.Dünya kömür rezervlerinde ülkelerin payları.....	11
Şekil 2.5. Dünya linyit rezervlerinde ülkelerin payları.....	11
Şekil 2.6. Rezervlerin kalan ömürleri	11
Şekil 2.7. Türkiye’de linyit yatakları	13
Şekil 2.8.Türkiye’de yıllara göre linyit üretimi	13
Şekil 3.1. Doğal biyokütle çevrimi	15
Şekil 3.2. Biyokütle sınıflandırması.....	16
Şekil 4.1. Gazlaştırma prosesine bağlı enerji dönüşüm basamakları.....	23
Şekil 4.2. Basu’ya göre gazlaştırma reaksiyonları denge sabitlerinin sıcaklıkla değişimi	27
Şekil 4.3. Su gazı reaksiyonu üzerinde sıcaklık (a)- basınç (b) etkisi	28
Şekil 4.4. Boudouard reaksiyonu üzerinde sıcaklık (a)- basınç (b) etkisi	29
Şekil 4.5. Metanlaşma reaksiyonu üzerinde sıcaklık (a)- basınç (b) etkisi.....	29
Şekil 4.6. Sürüklemeli yatak gazlaştırıcı.....	32
Şekil 4.7. Plazma gazlaştırıcı	33
Şekil 4.8. (a) yukarı akışlı sabit gazlaştırıcı, (b) aşağı akışlı sabit gazlaştırıcı, (c) karşıt akışlı gazlaştırıcı.....	34
Şekil 4.9. Akışkan yatakların endüstrideki kullanım alanları	38
Şekil 4.10. Sabit yataklı ticari gazlaştırıcılar	41
Şekil 4.11. Sürüklemeli yataklı ticari gazlaştırıcılar	43
Şekil 4.12. Kabarcıklı (a) ve dolaşımli akışkan yatak (b).....	48
Şekil 4.13. Partiküle etkiyen kuvvetler	49
Şekil 4.14. Akışkanlaşma rejimleri.....	50

Şekiller	Sayfa
Şekil 4.15. Örnek bir akışkan yatak gazlaştırıcının şematik gösterimi.....	51
Şekil 4.16. Akışkan yatak içinde fazların gösterimi	52
Şekil 4.17. Gaz dağıtıcı tipleri: (a) delikli plaka, (b) nozzle tipi, (c) bubble cap, (d) slit nozzle tipi.....	54
Şekil 4.18. Tuyere tipi gaz dağıtıcıları (a) içeri doğru girişli tuyere, (b) cap tipi tuyere	54
Şekil 4.19. Geldart'a göre partikül sınıflandırması.....	57
Şekil 6.1. Gazlaştırma sisteminin şematik gösterimi	79
Şekil 7.1. Buhar/yakıt oranının H_2 konsantrasyonuna etkisi (liniyit)	83
Şekil 7.2. Buhar/yakıt oranının H_2 konsantrasyonuna etkisi (pirina)	83
Şekil 7.3. Buhar/yakıt oranının CO konsantrasyonuna etkisi (liniyit).....	84
Şekil 7.4. Buhar/yakıt oranının CO konsantrasyonuna etkisi (pirina).....	85
Şekil 7.5. Linyit gazlaştırmasında teorik H_2/CO oranı	86
Şekil 7.6. Pirina gazlaştırmasında teorik H_2/CO oranı	86
Şekil 7.7. %100 linyit beslemesi için sıcaklığın etkisi.....	90
Şekil 7.8. %100 pirina beslemesi için sıcaklığın etkisi.....	90
Şekil 7.9. %25 pirina- %75 linyit beslemesi için sıcaklığın etkisi.....	94
Şekil 7.10. %50 pirina- %50 linyit beslemesi için sıcaklığın etkisi.....	94
Şekil 7.11. %75 pirina-%25 linyit beslemesi için sıcaklığın etkisi.....	95
Şekil 7.12. Karışım oranının H_2 konsantrasyonuna etkisi	96
Şekil 7.13. Karışım oranının CO konsantrasyonuna etkisi	98
Şekil 7.14. Karışım oranının CO_2 konsantrasyonuna etkisi.....	99

RESİMLERİN LİSTESİ

Resimler	Sayfa
Resim 3.1. Pirinanın görünümü	21
Resim 4.1. Siklon tasarım ölçütleri ve siklonda gaz-katı hareketi.....	55
Resim 6.1. Tunçbilek linyiti ve pirina numuneleri	70
Resim 6.2. Akışkan yatak reaktör	74
Resim 6.3. Isıl çift, dikey fırın ve sıcaklık kontrol cihazı.....	74
Resim.6.4. Vidalı besleyici	75
Resim 6.5. Buhar jeneratörü	75
Resim 6.6. Gaz dağıtıcı- delikli plaka.....	76
Resim 6.7. Siklon.....	76
Resim 6.8. Soğutma kolonları ve yıkama şişeleri.....	77
Resim 6.9. Vakum pompası ve gaz torbaları	77
Resim 6.10. Gaz kromatografisi	78
Resim 6.11. Deney düzeneğinin görünümü	80

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
A_c	Kolon kesit alanı, [m ²]
A_s	Siklonun iç yüzey alanı, [m ²]
atm	Atmosferik basınç
C	Karbon atomu
C_d	Orifis faktörü
cm	Santimetre
d_{ort}	Ortalama delik çapı, [mm]
d*	Boyutsuz partikül çapı
D_c	Kolon Çapı, [m]
D_{plaka}	Dağıtıcı plakanın çapı, [m]
dk	Dakika
d_p	Katı partikül çapı, [m]
EJ	EgzaJoule
f_c	Gazlar için sürtünme çarpanı
g	Yer çekimi ivmesi, [m/s ²]
H_c	Statik yatak yüksekliği, [m]
H	Hidrojen Atomu
h	Saat
K	Kelvin
kg	Kilogram
kJ	KiloJoule
L_{max}	Maksimum Yatak Yüksekliği, [m]
L_{mf}	Minimum Akışkanlaşma Yüksekliği, [m]
m	Metre
mm	Milimetre
MPa	MegaPascal
Mtoe	Milyon ton eşdeğer petrol

Simgeler	Açıklamalar
MW	MegaWatt
MWe	MegaWatt elektrik
N_{ort}	Dağıtıcıdaki ortalama delik sayısı
O	Oksijen atomu
°C	Santigrat derece
Re_{fm}	Reynold sayısı
r_c	Siklon çıkış borusu yarıçapı, [m]
r_t	Siklonda merkeze teğet olan dairenin yarıçapı,[m]
s	Saniye
T	Sıcaklık
TWh	TeraWatt.saat
U₀	Boş kolon hızı, [m/s]
U_{mf}	Minimum akışkanlaşma hızı, [m/s]
U_{ort}	Ortalama gaz hızı, [m/s]
V_{yatak}	Statik yatak hacmi, [m ³]
V	Hız, [m/s]
v[*]	Boyutsuz hız
v_t	Terminal hız, [m/s]
W	Katı kütlesi, [kg]
~	Yaklaşık olarak
ΔP_{AY}	Akışkan Yataktaki Basınç Düşüşü, [Pa]
ΔP_{dist}	Dağıtıcı Plakadaki Basınç Düşüşü, [Pa]
ΔP_{siklon}	Siklondaki Basınç Düşüşü, [Pa]
ΔH[°]	Standart reaksiyon entalpisi, [kJ/mol]
ΔG_f⁰	Standart Gibbs enerjisi, [J/mol]
μm	Mikrometre
ρ_p	Katı partikül yoğunluğu, [kg/m ³]
ρ_g	Gaz yoğunluğu, [kg/m ³]
μ_g	Gaz viskozitesi, [kg/ms]
Ø	Siklonun basınç düşüşü faktörü
Ø_s	Şekil faktörü
ε_{mf}	Boşluk kesri

Simgeler**Açıklamalar** **Ψ**

Katsayı

Kısaltmalar**Açıklamalar****AB**

Avrupa Birliği

ABD

Amerika Birleşik Devletleri

ASTM

American Society for Testing and Materials

DOE

Department of Energy

EÜAŞ

Elektrik Üretim Anonim Şirketi

FCC

Fluidized Catalytic Cracking

FICFB

Fast Internally Circulating Fluidized Bed

HHV

Higher Heating Value

HTW

High Temperature Winkler

IEA

International Energy Agency

IGCC

Integrated Gasification Combined Cycle

KAMAG

Kamu Araştırmaları Destek Grubu

LHV

Lower Heating Value

MHI

Mitsubishi Heavy Industries

MPG

Multi Purpose Gasifier

OECD

Organization for Economic Co-operation and Development

RDF

Refuse Derived Fuels

SMR

Steam Methane Reforming

SNG

Synthetic Natural Gas

TDH

Transport Disengaging Height

TKİ

Türkiye Kömür İşletmeleri

TMMOB

Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği

TÜBİTAK

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu

1. GİRİŞ

Küresel enerji tüketimi, artan insan nüfusu ve gelişen endüstriden dolayı hızla artmaktadır. Enerji tüketiminin olduğu başlıca alanlar, ulaşım ve endüstriyel faaliyetlerdir. Uluslararası Enerji Ajansı'nın (IEA) 2017 yılı verilerine göre, dünya toplam enerji tüketiminde sektör bazında endüstrinin payı 2820,8 Mtoe ve ulaşımın payı 2808,1 Mtoe olarak belirlenmiştir. Fosil yakıtlar bilindiği gibi insanlığın en başından beri temel enerji kaynakları olmakla birlikte günümüzde de bu konumlarını korumaktadırlar. Petrol ve doğal gaz taşımacılıktaki yakıt kaynağının ana bileşenleri iken kömür de elektrik üretiminde kullanılan başlıca fosil yakıt kaynağıdır. 2017 yılının dünya toplam enerji tüketiminin kaynak bazlı değerlerine bakıldığında ise petrol 3970,1 Mtoe, doğal gaz 1502,3 Mtoe, kömür 1020 Mtoe olarak tüketilmiştir (International Energy Agency-Statistics, 2020). Fosil yakıtlar enerji üretiminde ilk sırada yer alan kaynaklar olsalar da ne yazık ki rezervlerin kalan ömürleri hızla tükenmektedir. Türkiye Kömür İşletmeleri verilerine göre; kömür rezervlerinin 119 yıl, petrol rezervlerinin 47 yıl ve doğal gaz rezervlerinin ise 60 yıl ömrü kalmıştır (Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu, 2017). Rezervlerin hızla tükenmesinin yanı sıra, fosil yakıt kullanımı sonucu istenmeyen ağır metallerin oluşumu, SO₂, NO₂ ve CO₂ salınımı, kül gibi bileşenlerin çevresel sorunlara ve atık problemine dönüşmesi gibi nedenler daha temiz, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının arayışına neden olmuştur. Yenilenebilir enerji kaynakları içinde biyokütlenin güneş ile olan ilişkisi ve doğal çevrimde kolaylıkla, tekrar tekrar üretimi yeni enerji kaynağı arayışında dikkatleri çekmektedir. Biyokütle kaynaklarının çiftlik evleri gibi kısıtlı alanlarda ısınma ve pişirme gibi faaliyetler için enerji sağladığı bilinmekle birlikte günümüzde yakıt ve elektrik üretiminde kullanımı yaygınlaşmaktadır. 2017 yılında biyoyakıt ve atık kaynaklarının toplam tüketimi 1037,7 Mtoe olmuştur. Enerji üretiminde yer alması dışında CO₂ gibi küresel ısınmayı en üst seviyeden etkileyen bir emisyonun fosil yakıtlara kıyasla biyokütle kullanımında daha az olması, alternatif enerji kaynağı açısından biyokütleyi ön sıralara taşımaktadır (Mallick, Mohota, Moholkar, 2017; Ramos, Monteiro, Silva, Rouboa, 2018).

Enerji üretimi gerçekleştirebilen teknolojilere bakıldığında, kömürün hammadde olarak kullanıldığı yakma ve gazlaştırma prosesleri günümüzde en iyi bilenen proseslerdir. Ancak, bilindiği gibi yakma proseslerinde geleneksel kazan-türbin sistemleri kullanılırken yanma sonucu istenmeyen gaz emisyonları, düşük kaliteli kömürlerin nem ve kül problemleri sebebiyle verim düşük olmaktadır. Ayrıca, yakma proseslerinde elde edilen tek

ürün elektrik enerjisi olmaktadır. Belirtilen bu durumların aksine, gazlaştırma proseslerinde ise elde edilen ürün, çok çeşitli yanabilen bileşenler içeren bir gaz karışımıdır. Temelde H_2 ve CO içeren bu gaz ürün, sentez gazı olarak adlandırılmakla birlikte istenirse uygun motorlarda kullanılabilir istenirse kimya endüstrisi için çok önemli bir hammadde kaynağı olarak değerlendirilebilir. Bunun yanı sıra, günümüzde gelişimini hızla sürdüren yakıt hücreleri için temel yakıt olan H_2 'i üretebilecek potansiyele sahiptir. Günümüzde H_2 üretimi temel olarak doğal gazın/naftanın reformlanması ya da kömür gazlaştırılmasına dayanmaktadır. Fakat, sistemlerin hammadde ihtiyaçları açısından daha sürdürülebilir olmaları endüstri açısından önemlidir. Bu nedenle, yenilenebilir enerji kaynaklarından biyokütle kullanımı da gazlaştırma ile H_2 üretimi için ön plana çıkmıştır (Basu, 2010; Vozniuk ve diğ., 2019).

Kömürün tek başına gazlaştırılmasında maliyetler ne kadar uygun, biyokütlenin tek başına gazlaştırılmasında kaynak yenilenebilir ve CO_2 salınımı düşük olsa da kömürün çevreye olumsuz etkileri ile biyokütlenin mevsimsel sınırlamaları bu proseslerde temel problemleri oluşturmaktadır. Bu problemler kömürün ve biyokütlenin birlikte gazlaştırılması sonucu azaltılabilir (Emami-Taba, Irfan, Wan Daud, Chakrabarti, 2013). Yapılan çalışmalar göstermektedir ki yüksek kül ve kükürt içeriğine sahip kömürler ile farklı biyokütle kaynakları birlikte gazlaştırıldığında umut vaat eden bir teknoloji ortaya çıkmaktadır. Bu teknoloji ekonomik, çevre dostu ve çok fazla değişim göstermeyen optimum termal verime sahip bir prosestir. Kömürün biyokütle ile birlikte gazlaştırılmasında CO_2 , NO_x bileşikleri ve SO_2 gibi çevreye zararlı emisyonların azalmasının yanı sıra tar ve hidrokarbon oluşumu da azalmaktadır (Chmielniak, Sciazko, 2003; Hernandez, Aranda-Almansa, Serrano, 2010; Seo, Goo, Kim, Lee, Choi, 2010). Birlikte gazlaştırma çalışmalarının bir başka önemli noktası ise, kömür ile biyokütle arasında bir gazlaşma sinerjisinin oluşmasıdır. Bu sinerji ya da davranış, üretilen gaz verimi ile char reaktivitesinin artması ve gaz bileşiminin desteklenmesi ile sonuçlanmaktadır. Zhu ve Brown'un çalışmalarında, katalitik birlikte gazlaştırma prosesindeki biyokütlenin içerdiği alkali ve toprak alkali metal bileşiklerinin katalitik etki gösterdiği ifade edilmiştir. Buna göre, çok pahalı katalizörler yerine biyokütle kullanımı artırılarak birlikte gazlaştırma proseslerinde katalitik etkilerin elde edilmesinin mümkün olacağı düşünülmektedir (Brown, Lin, Norton, 2000; Zhu, Song, Lin, 2008).

Kömürün ve biyokütlenin birlikte gazlaştırılması için sürüklemeli, sabit ve akışkan yataklar olmak üzere birbirinden farklı reaktör sistemleri kullanılmaktadır. Bu reaktörler

arasında, akışkan yataklar gazlaştırma prosesleri için daha esnek besleme şartları sunmalarından dolayı daha sık tercih edilen reaktörlerdir. Diğer gazlaştırıcılar ile karşılaştırıldığında akışkan yataklar, biyokütle ve düşük kalitedeki kömürlerin gazlaştırılması için daha uygundur. Akışkan yataklar kütle ve ısı transferlerinin daha iyi olmasını sağlamakla birlikte yakıttan yüksek ısı ve verim elde edilmesini sağlarlar. Ayrıca, akışkan yataklar orta seviye enerji üretim tesislerinde de kullanılmaktadır (Basu, 2006; Emami-Taba ve diğ., 2013).

Bu tez kapsamında, hidrojen zengin sentez gazı üretimi amaçlanmıştır. Bunun için, yerli bir linyit çeşidi olan Tunçbilek linyiti ile ülkemizin önemli bir zeytin üreticisi olması nedeniyle elde edilen biyokütle kaynağı pirinanın birlikte su buharı gazlaştırması gerçekleştirilmiştir. Akışkan yatakta yapılan gazlaştırma deneylerinde, linyit ve pirina tek başına gazlaştırıldıktan sonra belirli oranlardaki linyit-pirina karışımlarının birlikte gazlaştırma çalışmaları da yapılmıştır. Gazlaştırma sonucunda elde edilen sentez gazı bileşimine işletme sıcaklığının, beslemedeki biyokütle oranının ve biyokütledeki alkali metallerin katalitik etkisi ayrıntılı olarak tartışılmıştır. Tunçbilek linyiti ile pirinanın birlikte gazlaşma davranışı belirlenmiştir. Ayrıca, sentez gazı bileşiminin belirlenmesi için Polymath programı ile bir model oluşturularak sıcaklık ve buhar/yakıt oranının sentez gazı bileşimindeki etkisi model yardımıyla belirlenip tartışılmıştır.

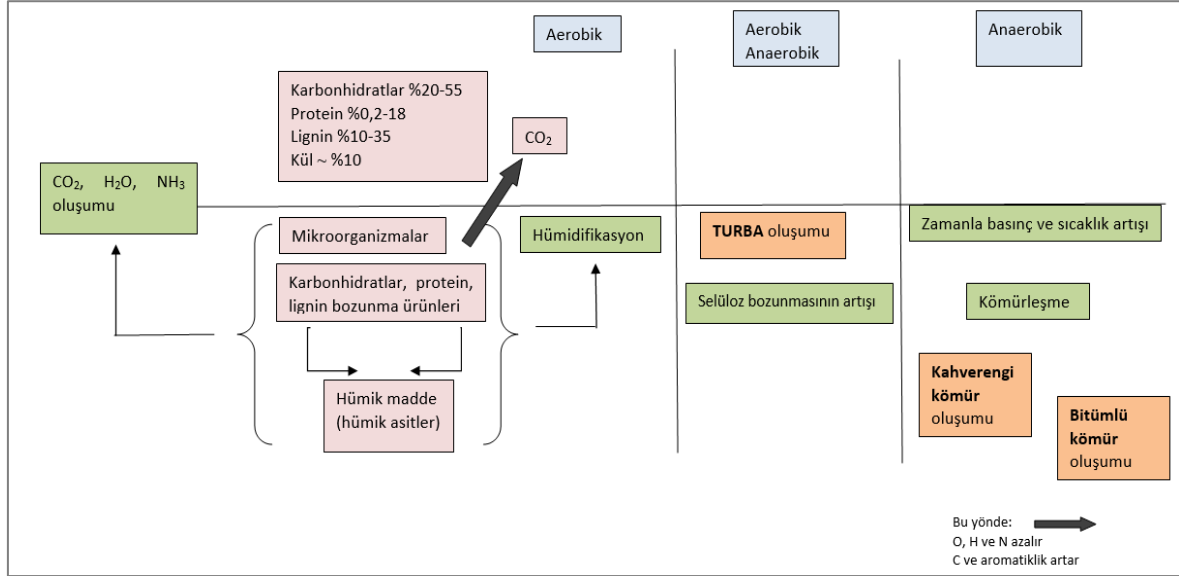
2. KÖMÜR

Kömür temelde karbondan oluşan, yanabilen ve sedimanter özellikler gösteren bir kayaç olmakla birlikte günümüzde önemli bir fosil yakıttır. Kömürlerin temel bileşenleri karbon, hidrojen, oksijen, azot, kükürt ve diğer inorganik bileşiklerdir (Tarakçıoğlu,2015). Kömürler diğer fosil yakıtlara kıyasla çok farklı elementel bileşimlere sahip olabilirler. %65-95 arasında karbon, %2-6 arasında hidrojen, %30'a kadar oksijen ve kükürt ile azot içerebilirler. H/C oranları 1'den düşüktür ve fiziksel olarak opak ve heterojen yapıdadırlar. Kömürler makro moleküler yapılara sahiptirler ve her bir kömür tipinin yapısı birbirinden farklıdır. Kömürler farklı miktar ve çeşitte olmak üzere inorganik maddeler de içerirler. Bu maddeler kömürün yanması sonucu geride kül olarak kalan maddelerdir. Kül içeriği bir kömürde %25'lere kadar çıkabilir. Ayrıca, oluşumları gereği nem de içerirler (Schobert:2013,295).

Kömürün bileşimi, oluşumuna ve yaşına bağlı olarak değişmektedir. Kömür oluşumu çeşitli bitkisel malzemelerin zamanla jeolojik olarak uygun, çukur ya da bataklık gibi yerlerde birikmesi ile başlar. Çeşitli jeolojik ve çevresel etmenler nedeniyle bu birikimler toprak altına gömülerek derinliğe bağlı olmak şartıyla basınca ve sıcaklığa maruz kalır. Sıcaklığa ve basınca maruz kalan birikimler fiziksel ve kimyasal olarak değişim geçirirler. Bu birikimlerin yer altında geçirdikleri süreyle birlikte değişim derecesi de farklılaşır. Bitki birikimlerinin değişim süreci bilimsel olarak “kömürleşme” olarak adlandırılır ve kömürün bulunduğu her bir aşamaya “rank” denir. Kömür oluşumunun ilk aşaması turbadır. Turba tam olarak kömür sayılmayan organik bir yapıdır. Turba, yer altında daha fazla zaman geçirdikçe genç kömür olarak adlandırılan linyit oluşmaktadır. Daha sonra alt bitümlü kömür, taşkömürü ve en son da antrasit oluşmaktadır (Parlak, 2010). Şekil 2.1.'de kömürleşme süreci verilmiştir.

Kömürlerin sınıflandırması karmaşık yapılarının aksine kolaydır. Sınıflandırmada kömürün bileşimi ve özelliklerinden yararlanılır. Kömürlerin içerdikleri karbon miktarına göre sınıflandırılması özellikle laboratuvar araştırmalarında çok kullanışlı bir sınıflamadır. Fakat pratikte, endüstriyel alandaki kömürler ranklerine göre sınıflandırılır. Bu sınıflandırma, kömürün hangi işlemde (yakma, koklaştırma vb.) kullanılacağına dair daha kolay bilgi edinilmesini sağlar. Birçok ülkede ranklara göre sınıflandırma yapılmıştır. Bu

şekilde kullanılan ve en çok bilinen sınıflandırma ASTM'dir (Schobert:2013,296). Bu sınıflama kömürün sabit karbon içeriğini ve ısıl değerini esas almaktadır (Çizelge 2.1).



Şekil 2.1. Turba, kahverengi kömür ve bitümlü kömür oluşumu (Kural:1998,61)

Çizelge 2.1. Kömür ASTM sınıflandırması

Rank (kömürleşme derecesi)	Uçucu Madde İçeriği (%ağırlık, ıslak-külsüz)	Karbon İçeriği (%ağırlık, ıslak-külsüz)	Kalorifik değer (Btu/lb, mineral maddesiz)	Nem İçeriği (% ağırlık)
Linyit	69-44	76-62	8300-6300	52-30
Alt Bitümlü	52-40	80-71	11500-8300	30-12
Bitümlü				
a) Yüksek uçuculu-B	50-29	86-76	13000-10500	15-2
b) Yüksek uçuculu-C				
c) Yüksek uçuculu-A	49-31	88-78	14000	5-1
d) Orta uçuculu	31-22	91-86	14000	5-1
e) Düşük uçuculu	22-14	91-86	14000	5-1
Antrasit	14-2	99-91	14000	5-1

* (TKİ Kömür Sektör Raporu, 2010)

Yer altında geçirdikleri süreye bağlı olarak kömürlerin karbon içerikleri değişim göstermektedir. Ne kadar uzun süre yer altında kaldıysa bir kömürün karbon içeriği de o kadar artmış demektir. Bu durumda en yüksek karbon içeriğine sahip kömür türü antrasittir. Karbon içeriği %91-99 arasında olup uçucu madde miktarları %2-14 gibi düşük seviyededir. Fiziksel olarak en sert kömür antrasittir. Daha sonrasında gelen bitümlü kömürlerin karbon içeriği %91-76 arasında değişmektedir. Bitümlü kömürler içerdikleri uçucu madde miktarlarına göre yüksek-orta ve düşük uçuculu şeklinde gruplandırılır. Uçucu madde miktarları ise %14-50 arasındadır. Kömür üretimi ve ticaretinde IEA/OECD tarafından kullanılan bir sınıflamaya göre bitümlü kömürler ve antrasit, koklaşmayan kömür sınıfındadır. Alt bitümlü kömürler ile en genç kömür olan linyit, kahverengi kömür sınıfında (IEA/OECD'ye göre) yer alan ve nem içerikleri diğer kömürlerden çok daha fazla olan kömür çeşitleridir. Alt bitümlü kömürlerin nem miktarı %12-30 arasında iken linyitlerde %30-52 arasında en yüksek değere ulaşır. Aynı şekilde uçucu madde miktarları da diğer kömürlerden çok daha yüksektir. Karbon içerikleri ise en düşük kömürler, alt bitümlü kömür ve linyittir (TKİ Kömür Sektör Raporu, 2010).

2.1. Kömürün Kullanımını Belirleyen Özellikleri

Kömürün verimli kullanılabilmesi için özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Bileşimi, kömürleşme derecesi ve oluşumundaki jeolojik şartlar kömürün özelliklerini belirleyen unsurlardır. Fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikler teknolojik açıdan önem taşımaktadır. Kömürün fiziksel özellikleri yoğunluk, gözeneklilik ve yüzey alanı, sertlik, öğütülebilirlik, ısı iletkenlik ve özgül ısı olarak sayılabilir. Yoğunluk, kömür yıkama prosesleri tasarımı, gözeneklilik ve yüzey alanı ise depolamada oksitlenmeye yol açabileceğinden ekonomik koşulları etkilemektedir. Kömürün hazırlama aşamalarında ise sertlik ve öğütülebilirlik önemlidir. Hardgrove indeksi ile kullanılan kömürün öğütülebilirliği ifade edilirken bu indeks öğütme ekipmanının tasarımı etkilemektedir. Isıl iletkenlik kömürün ısıyı iletme özelliğidir. Yoğunluğuna, uçucu madde ve nem miktarına bağlı olarak değişir. Özgül ısı, birim kütledeki ısı kapasitesidir ve yakma proseslerinde fırın ve kazan tasarımları ile gerekli enerji miktarını etkilemektedir (Parlak,2010; Kural:1998,150-161).

Kömürün kimyasal özelliklerini ise barındırdığı madde miktarları belirler. Kömürdeki kimyasal bileşimi belirlemek için kaba (proximate analysis) ve elementel (ultimate analysis) analizler uygulanır. Kaba analiz sonucunda kömürdeki nem, uçucu madde, kül ve

sabit karbon miktarları belirlenir. Elementel analizde ise karbon, hidrojen, azot, oksijen ve kükürt içerikleri belirlenmektedir. Uçucu madde miktarı yüksek kömürler çok çabuk tutuşurlar ve yanma hızları da yüksek olur. Alevleri geniş, uzun ve dumanlıdır. Ancak, sabit karbon miktarı yüksek olan kömürler çok zor tutuşurlar ve uzun süre yanarlar. Bu tür kömürlerin yanmasında ise kısa ve temiz alevler gözlenir. Kömürdeki nem miktarı depolama şartlarını belirlerken, kül miktarı her kömürde büyük farklılıklar gösterdiğinden kullanımı da ona göre etkiler (Schobert:2013,297). Parlak’a (2010) göre: “Kok imalinde en kaliteli kömür şişebilen, gözenekli hale gelebilen ve dayanıklı olabilen, okside olmamış kömürler en iyi kömürlerdir. Yakıt hammaddesi olarak kömürün koklaşması bir anlam ifade etmez iken en aranan özellik fazla ısısal niteliğe sahip olmasıdır. Kömür sıvılaştırma işlemine tabi tutulacaksa eğer en aranan özelliği uçucu maddesinin fazla olmasıdır.”.

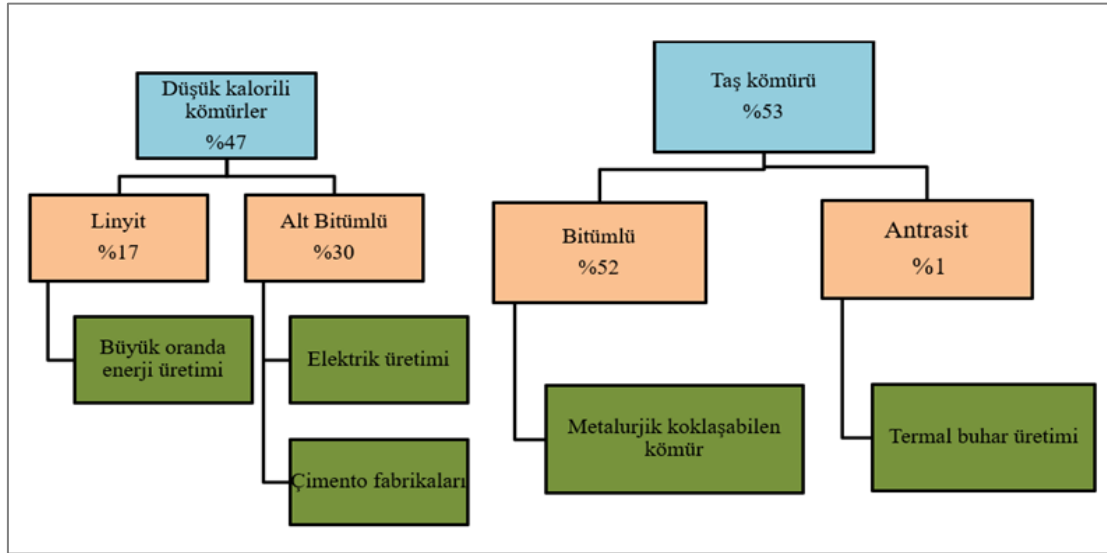
2.2. Kömürün Kullanım Alanları

Kömürün kullanımı milattan önceki dönemlere kadar uzansa da modern dünyadaki yeri de büyük önem taşır. 18. yüzyıl ortalarında İngiltere’de sanayi devriminin başlaması ile kömür dünyadaki etkisini göstermeye başlamıştır. Buhar gücüyle çalışan motorların geliştirilerek ulaşım ve sanayide kullanılmaya başlamasıyla kömür üretim ve tüketimi önemli hale gelmiştir. Diğer bir yandan, kömürün termik santrallerde kullanılmasıyla elektrik üretimi gerçekleşmiştir. Günümüzde doğal gaz kullanımı yaygınlaşsa da insanların yaşamlarında ısınma ihtiyacını karşılamada yine kömür ilk sırayı almıştır.

Dünyada kullanım alanlarına bakıldığında büyük paydada kömür, termik santrallerde elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Ülkemizde de enerji sektörü, sanayi sektörü ve ısınma (teshin) sektörü olmak üzere üç ana sektörde önemli bir paya sahiptir. Enerji üretiminde, termik santrallerde kömür yakılarak buhar üretimi gerçekleştirilir ve elektrik elde edilir. Sanayi sektöründe birçok fabrika fırınlarda kömürü kullanmaktadır. Ülkemizde çimento, demir-çelik, toprak, tekstil, kimya endüstrisi, gıda sanayi vb. üretim alanlarında kömür kullanımı söz konusudur. Isınma sektöründe ise kömür evlerde, iş yerlerinde, küçük üretim atölyelerinde ısınma amaçlı kullanılmaktadır (TKİ Kömür Sektör Raporu, 2009).

Kömürün spesifik kullanım alanlarından biri kömürden çeşitli yakıt ve kimyasalların üretimidir. Kömürden yakıt üretimi eski bir işlem olmakla birlikte günümüzde gelişmiştir. Kömür direkt ya da dolaylı olarak sıvılaştırılabilir. Kömürden yakıt elde etmek genellikle

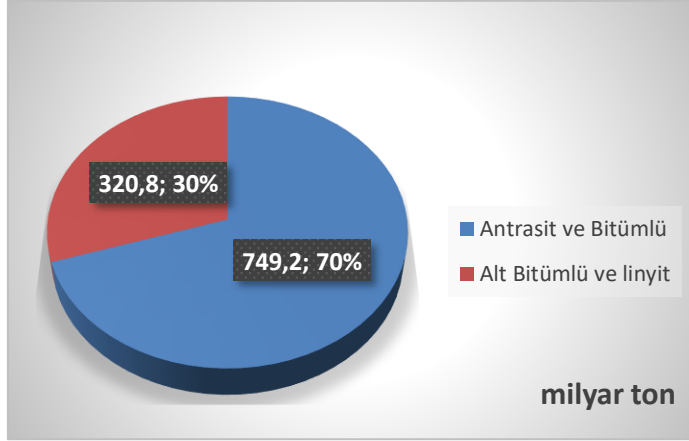
sıvılaştırma işlemi ile yapılır. Bu işlemde ya piroliz ile kömür hava veya buharla ısıtılır ya da kömürdeki hidrokarbonlar seçici olarak belli çözücülerde çözündürülür ve ekstrakte edilir. Katalizör varlığında sıvılaştırma da yapılabilir. Ayrıca, gazlaştırma işlemi sayesinde kömürden üretilen sentez gazı birçok kimyasal ürünün üretilmesine olanak vermektedir. Sentez gazındaki H_2 kullanılarak amonyak ve üre üretilir. Sentez gazı uygun proseslerde kullanılarak önce metanole, metanolden de asetik asit, metil asetat, asetik anhidrid ve dimetil etere dönüştürülebilir. Bunun yanında Fischer Tropsch sentezi ile nafta üretimi yapılabilir (Speight:2008,141-145). Şekil 2.2’de kömür çeşitlerinin kullanım alanları gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Kömür çeşitleri ve kullanım alanları (Speight:2008,142)

2.3. Dünya’da ve Türkiye’de Kömürün Durumu

Dünya kanıtlanmış işletilebilir kömür rezervi, 749 milyar ton antrasit ve bitümlü kömürden, 321 milyar ton alt bitümlü kömür ve 201 milyar ton linyitten oluşmaktadır (Şekil 2.3) (TKİ- Kömür Sektör Raporu,2019).

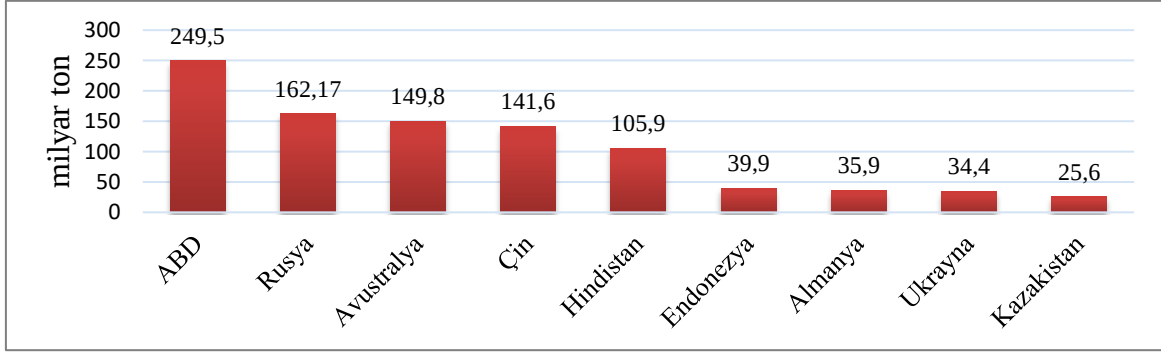


Şekil 2.3. Dünya işletilebilir kömür rezervlerinin çeşitlerine göre dağılımı (TKİ- Kömür Sektör Raporu,2019)

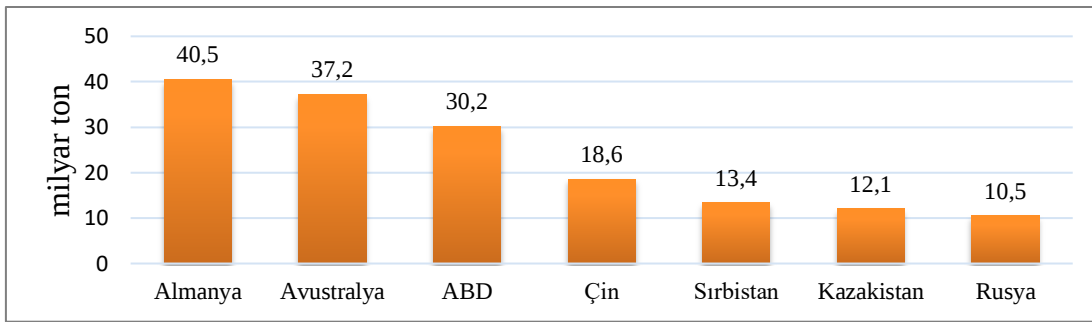
Dünya kömür rezervlerinin ülkeler içindeki dağılımına bakıldığında en büyük rezerv 249,5 milyar ton kömür ile ABD’de bulunmaktadır. ABD’yi 162,2 milyar ton ile Rusya Federasyonu ve 149,8 milyar ton ile Avustralya takip etmektedir. Diğer kömür rezervleri Çin, Hindistan, Endonezya, Almanya, Ukrayna ve Kazakistan’da bulunmaktadır. Bu rezervler dünya rezervlerinin %90’ını oluşturmaktadır. Ülkelere ait rezervler Şekil 2.4’te verilmiştir.

Dünya linyit rezervlerine bakıldığında ise 40,5 milyar ton linyit ile Almanya ilk sırada yer almaktadır. 37,2 milyar ton ile Avustralya ikinci ve 30,2 milyar ton ile ABD üçüncü sıradadır. Linyit rezervlerinin bulunduğu diğer ülkeler sırayla Çin, Sırbistan, Kazakistan ve Rusya’dır (TKİ- Kömür Sektör Raporu,2017-2019). Ülkelerdeki linyit rezervleri Şekil 2.5’te verilmiştir.

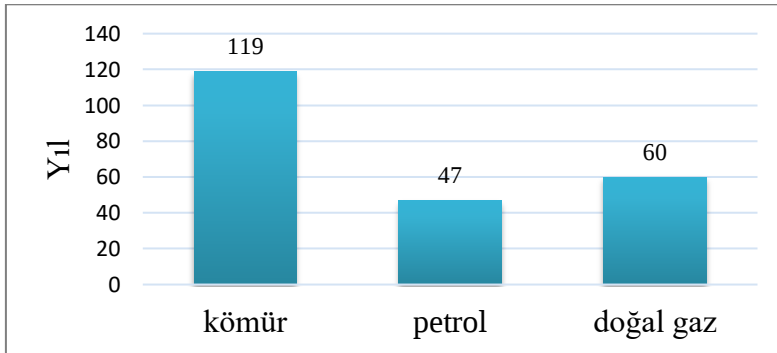
Dünya 2011 yılı toplam kömür üretimi dikkate alındığında, küresel kömür rezervlerinin yaklaşık 119 yıl ömrü bulunduğu belirtilmiştir (Şekil 2.6). 17 trilyon ton taşkömürü ile 4,2 trilyon ton linyit yer altında mevcut olup henüz kullanılmamıştır (TKİ- Kömür Sektör Raporu,2019).



Şekil 2.4.Dünya kömür rezervlerinde ülkelerin payları (TKİ- Kömür Sektör Raporu,2019)



Şekil 2.5. Dünya linyit rezervlerinde ülkelerin payları (TKİ- Kömür Sektör Raporu,2017-2019)



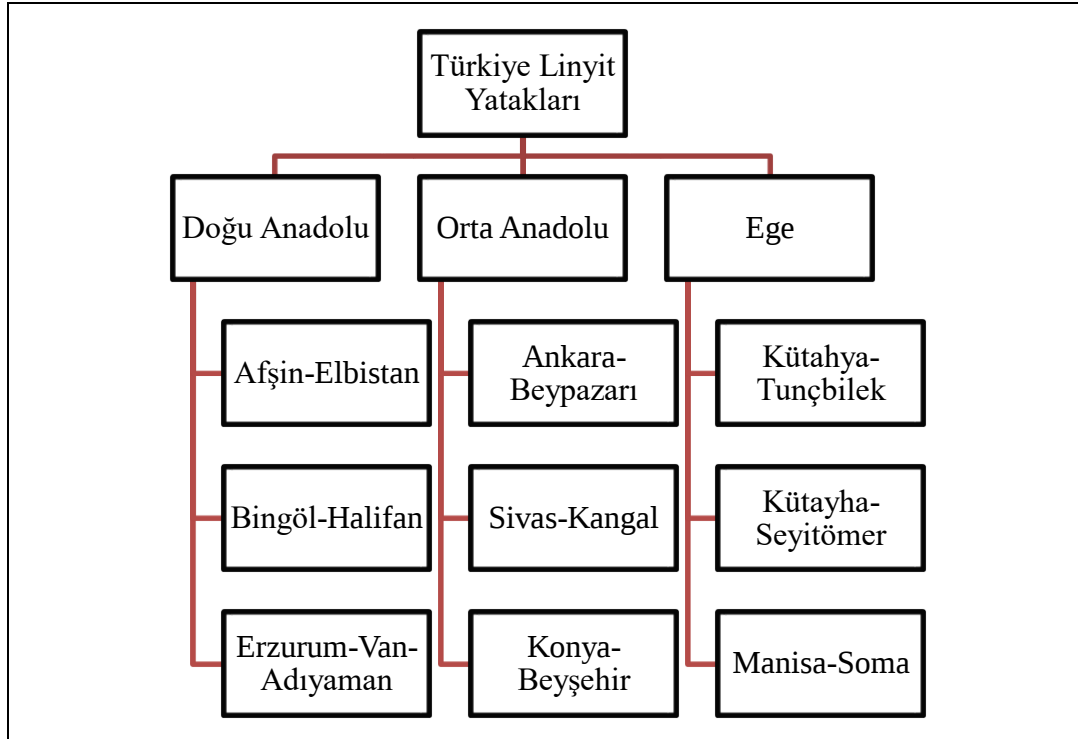
Şekil 2.6. Rezervlerin kalan ömürleri (TKİ- Kömür Sektör Raporu,2019)

2019 yılında dünya kömür üretiminin %47'sini (3,846 milyon ton) tek başına Çin gerçekleştirmiştir. Hindistan 756,4 milyon ton ve ABD 639,8 milyon ton ile üretimde ilk üçte yer almıştır. Toplam üretimin yaklaşık %89'u taşkömürü ve %11'i ise linyittir. 2019 yılında dünya linyit üretiminde en büyük pay Almanya'nındır (166,7 milyon ton). 85,2 milyon ton ile Türkiye ikinci sırada yer alırken Rusya 81,4 milyon ton linyit üretimi ile üçüncü sırada yer almıştır (TKİ- Kömür Sektör Raporu,2019).

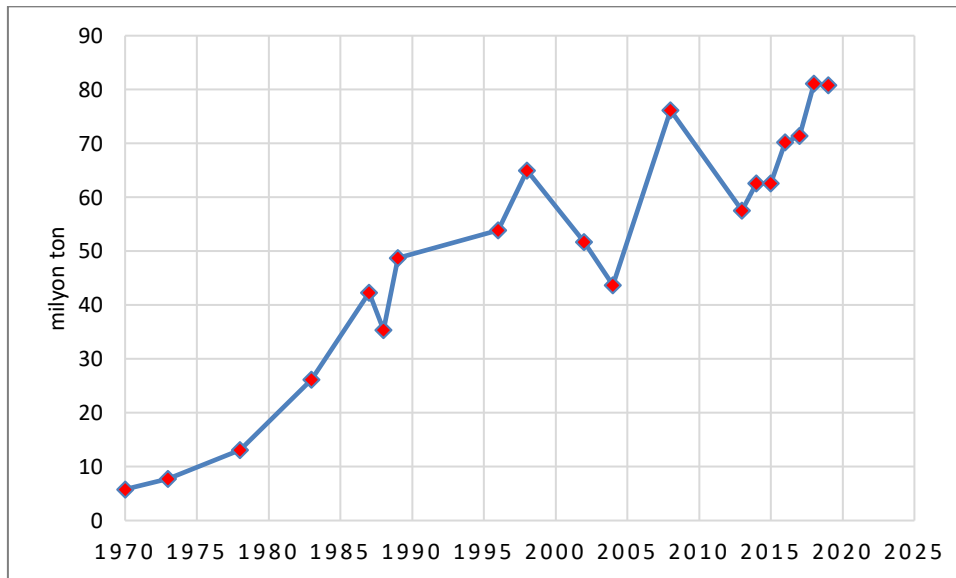
Dünya kömür tüketimi, 2019 yılında 7,58 milyar ton olarak belirtilmiştir. Bu tüketimde en büyük paya Çin, Endonezya, Hindistan, Kazakistan ve Güney Kore sahiptir. Bu durumun aksine İspanya, Kanada, ABD, Ukrayna gibi ülkelerde kömür tüketimi azalmıştır. Linyitin 2018 yılındaki tüketim miktarı 803,2 milyon tondur. Almanya linyit tüketiminde ilk sırada yer almışken (166,3 milyon ton), ikinci sırada 85,2 milyon ton ile Türkiye ve üçüncü sırada 81,4 milyon ton ile Rusya Federasyonu bulunmaktadır (TKİ- Kömür Sektör Raporu,2019).

Türkiye linyit oluşumuna müsait jeolojik yapıya sahiptir. Dünya Enerji Konseyi'nin istatistiklerinde Türkiye'de kanıtlanmış işletilebilir linyit rezervi 11,53 milyar tondur (TKİ- Kömür Sektör Raporu,2019). Türkiye'deki linyit yatakları Doğu Anadolu, Orta Anadolu ve Ege bölgelerinde bulunmaktadır (Şekil 2.7). Doğu Anadolu bölgesinde Afşin-Elbistan, Orta Anadolu'da Ankara-Beypazarı, Ege bölgesinde Kütahya-Tunçbilek, Kütahya-Seyitömer ve Manisa-Soma havzaları ünlü linyit yataklarıdır. Zonguldak havzasında çıkarılan kömürler taş kömürü olarak adlandırılırken bu havza dışından çıkarılan kömürler Türk linyitlerini oluşturmaktadır (Kural:1998,8-15).

1970'li yılların başında yaşanan petrol krizleri ile elektrik üretiminde linyitlerin kullanımına yönelim artmış, 1998 yılında yaklaşık 65 milyon ton linyit üretimi gerçekleşmiştir. 1998-2004 yılları arasında doğalgaz anlaşmaları nedeniyle linyit üretiminde azalma görülürken 2008'de 76 milyon ton üretim ile en yüksek değere ulaşılmıştır. 2008-2017 yıllarında üretimde yine bir düşüş gözlense de 2017'de 71 milyon ton linyit üretilmiştir (Şekil 2.8). Türkiye'de linyit üretimi 2017 yılında 71,4, 2018'de 81,1 ve 2019'da 80,8 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. (TKİ- Kömür Sektör Raporu,2019).



Şekil 2.7. Türkiye’de linyit yatakları



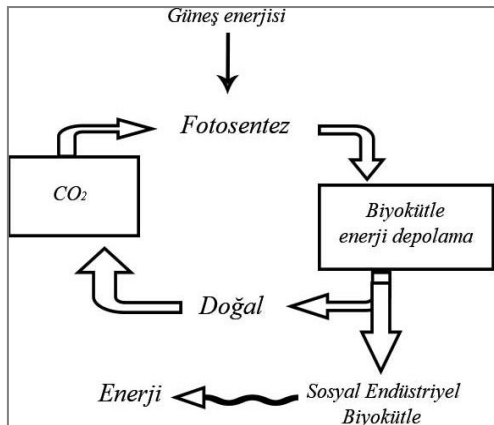
Şekil 2.8. Türkiye’de yıllara göre linyit üretimi (TKİ- Kömür Sektör Raporu,2019)

3. BİYOKÜTLE

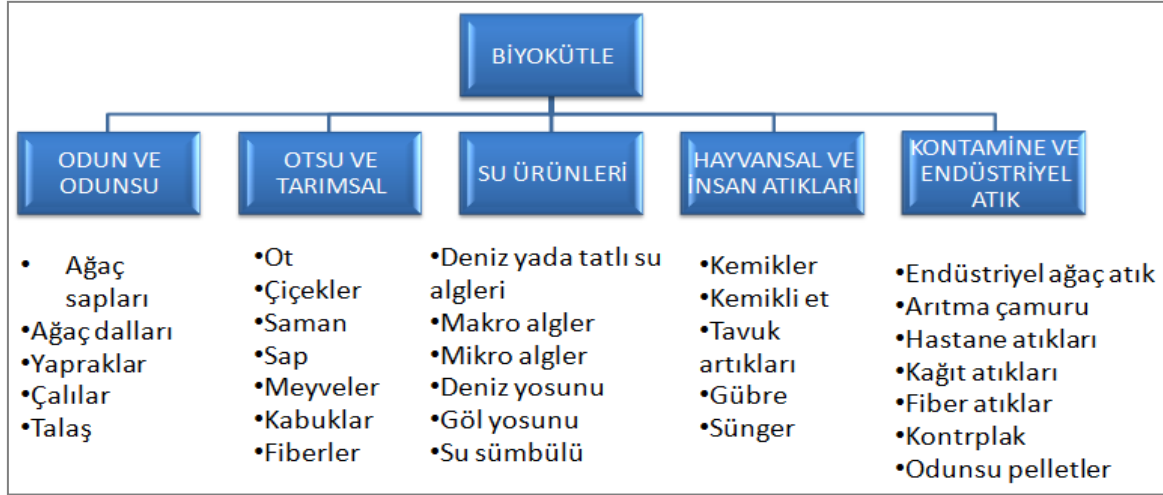
Fotosentez yapabilen bitki ve canlıların güneş enerjisini bünyelerinde karbon bağları ile depolayabilmesi sayesinde ortaya çıkan, canlı ve cansız her türlü organik enerji kaynakları biyokütle olarak tanımlanmaktadır (Koçer ve Ünlü, 2007).

Biyoküteller en temelde karbon, oksijen, hidrojen ve azot içeren çeşitli hidrokarbon bileşikleridir. Bazı biyoküteller ise özelliklerine bağlı olarak kükürt ve inorganik yapılar içerebilirler (Tiftik, 2006). Doğal biyokütle çevriminde (Şekil 3.1) fotosentez yapan bitki ve canlılar ortamdaki karbondioksiti alarak güneş enerjisi yardımıyla karbon içeren organik yapılara dönüştürürler. Böylece oluşan yapı bir biyokütleyi temsil eder ve enerji depolamaktadır. Depolanan bu enerji çeşitli sosyal ve endüstriyel işlemlerle açığa çıkarılıp kullanılır. Biyokütlenin doğal yollarla kullanımı sonucu ise yine atmosfere karbondioksit salınır ve çevrim bu şekilde devam eder.

Biyokütle, yaşayan veya kısa süre önce yaşamış bitki ve hayvanlardan türetilmiş organik maddelerden oluşur. Biyokütleye temel olarak ot, gıda bitkileri ve odunsu bitkiler, tarım veya ormancılık, yosun kalıntıları, belediye ve sanayi atıklardan oluşan organik yapıdaki bileşenler örnek olarak verilebilir (Walker, 2012). Odun ve odunsu organik yapılar enerji açısından en iyi biyokütle kaynağıdır. Ancak, günümüzde hızlı tüketilmesi ve yetiştirilme süresinin ve şartlarının zorluğu farklı biyokütle kaynağı arayışlarına yol açmıştır (Nadirov, Hammad, Uysal, Doğan ve Uysal, 2016). Şekil 3.2.'de çeşitli biyokütle kaynakları sınıflandırılmıştır.



Şekil 3.1. Doğal biyokütle çevrimi (Nadirov ve diğ., 2016)



Şekil 3.2. Biyokütle sınıflandırması (Ramos ve diğ., 2018)

Biyokütlenin enerjiye dönüşümü, geniş ölçüde biyokütle kaynaklarının farklılığına, dönüşüm proseslerine, ürün-uygulama alanlarına ve alt yapı gereksinimlerine ihtiyaç duyar (McKendry, 2002b). Dönüşüm prosesleri aşağıdaki durumlar göz önüne alınarak seçilir:

- Biyokütle çeşidi ve miktarı
- Enerjinin hangi türde istendiği
- Ürün gereksinimleri
- Çevre standartları
- Ekonomik koşullar
- Projenin özel durumları

Hem dönüşüm sürecinin seçimini hem de ortaya çıkabilecek işlem zorluklarını belirleyen biyokütle kaynağının doğal özellikleridir. Kuru biyokütle dönüştürme süreçleri için ilk beş özellik çok önemlidir. Islak biyokütle dönüştürme işlemleri için ise nem içeriği ve selüloz/lignin oranı birincil endişe konusudur (McKendry, 2002a). Biyokütlenin proseslerde kullanımını sınırlayan özellikleri şu şekildedir:

- Nem içeriği (iç ve dış kaynaklı)
- Kalorifik değer
- Sabit karbon ve uçucu oranlar
- Kül / kalıntı içeriği
- Alkali metal içeriği ve selüloz/lignin oranı

3.1. Biyokütlenin Kullanımını Belirleyen Özellikleri

Biyokütlenin nem içeriği, doğası gereği ne kadar nem içerdiği ve de yetiştirildiği bölge, hasat ediliş tarzı gibi durumlara bağlıdır. Biyokütlenin iç kaynaklı nemi kaba ve elementel analizler ile belirlenebilir. Nem miktarının önemi, biyokütlenin hangi işlemde geçirileceğini belirlerken aynı zamanda üretilmek istenen nihai ürünün üretiminde elverişli olup olmayacağını da belirlemesidir. Örneğin, nem miktarı düşük odunsu ve otsu biyokütleler daha çok metanol gibi sıvı yakıtların termal dönüşümü ile üretiminde tercih edilmektedir. Fermantasyonla etanol üretiminde şeker kamışı gibi nem miktarı daha yüksek olan otsu biyokütleler daha uygundur (Varol, 2006).

Kalorifik değer, biyokütlenin ne kadar enerji içerdiğinin bir göstergesidir. Yakıtın kalorifik değeri, hava ile yakılması durumunda açığa çıkardığı enerji sayesinde alt (LHV) ve üst ısı (HHV) değerler şeklinde ifade edilir. Üst ısı değerinde yakıttan elde edilebilecek maksimum enerji miktarı anlaşılmaktadır. Üst ısı değerinde yanma sırasında açığa çıkan suyun sıvı fazda olduğu kabul edilir. Alt ısı değerinde ise, yanma sırasında açığa çıkan suyun buharlaşmasına da enerji harcanır ve yakıtın buharlaşmayla birlikte sağlayabileceği enerji miktarını ifade eder.

Uçucu madde miktarı, yakıtın nemi giderildikten sonra yakıtta kalan gaz formundaki bileşenleridir. Sabit karbon miktarı ise yakıttaki uçucuların yüksek sıcaklıkta yanıp uzaklaşması sonucu geriye kalan kütledir. Biyokütleler için uçucu miktarı genellikle sabit karbondan daha yüksektir. Bu nedenle sabit karbon/ uçucu madde oranı birden küçüktür. Bu oran kömür için ise birden büyüktür. Uçucu maddeler biyokütlelerin gazlaşma hızını arttırır.

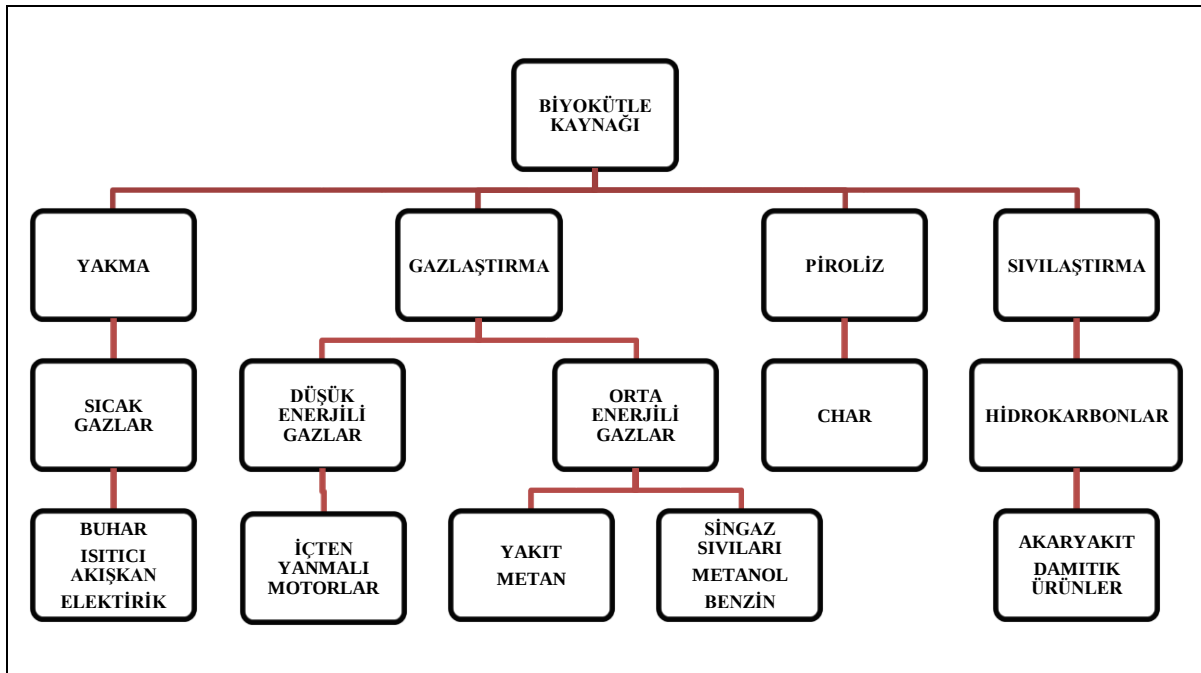
Kül, özellikle yanma işleminden sonra biyokütleden en son geriye kalan inorganik maddelerdir. Kül miktarı prosesin işletiminde büyük problemlere yol açabilir. Yüksek sıcaklık nedeniyle eriyip ekipman yüzeylerine yapışabilir, yüzeylerde aşınmaya neden olabilir. Bu durum işletme maliyetinin yükselmesine sebep olur.

Alkali metal içeriği, biyokütlerde bulunan Na, K, Mg, P, ve Ca miktarlarını ifade eder. Özellikle termokimyasal dönüşüm proseslerinde önemi büyüktür. Silika ile reaksiyona girerek yapışkan, hareketli sıvı bir fazın oluşumuna neden olabilirler. Bu durum fırınların

ve kazanların yüzeylerini etkiler ve hava-akışkan kanallarının tıkanmasına yol açabilir. Diğer bir yandan, alkali metal içeriği piroliz ve gazlaştırma proseslerinde katalitik etkiler de gösterebilir. Selüloz/lignin oranı, biyokütle dönüşüm teknolojilerinden biyokimyasal dönüşüm prosesleri için önemlidir. Selülozun biyobozunabilirliği lignininkinden daha büyüktür. Bu durum, toplam karbon dönüşümünü etkilediğinden selüloz kullanılan proseslerdeki dönüşüm lignin kullanılan proseslerin karbon dönüşümünden daha fazladır (Varol, 2006).

3.2. Termokimyasal Dönüşüm Teknolojileri

Biyokütle dönüşüm teknolojileri, biyokimyasal dönüşüm ve termokimyasal dönüşüm olmak üzere iki ana grupta toplanır. Biyokimyasal dönüşümde fermentasyon ve anaerobik çürüme temel iki dönüşüm prosesidir. Termokimyasal dönüşüm teknolojilerinde ise piroliz, gazlaştırma, yakma ve sıvılaştırma prosesleri yer alır (McKendry, 2002b). Şekil 3.3'te biyokütle kaynaklarının termokimyasal dönüşüm teknolojileri ile elde edilen ara ve son ürünleri verilmiştir.



Şekil 3.3. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümünde temel süreçler, ara ve son ürünler (McKendry,2002b)

Yakma günümüzde kullanılan en eski enerji dönüşüm prosesidir. Buhar çevrimlerinin bulunması ile organik yapılardaki depolanan enerjinin ısı ve elektrik enerjisine

dönüşümünü sağlayan temel işlemdir. Yanma, temelde bir arada gerçekleşen spesifik reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlarda oksijen ve yakıt birlikte yanar, kimyasal bağlardaki enerji açığa çıkarak ısı yayılır ve duman, sıcak gaz, kül gibi son ürünler oluşur. Yakıtlar hidrojen, doğal gaz gibi gaz formunda olabilir. Benzin, alkol gibi sıvı ya da kömür, odun gibi katı formda da olabilirler. Yakma prosesinden elde edilen enerji ile ısı sağlanabilir. Isı buhar üretiminde kullanılarak proseslere yardımcı akışkan olarak yollanabilir ya da elektrik üretiminde türbinlerde kullanılabilir. (Garcia-Perez, Chaala, Yang, Roy, 2001; Mullinger ve Jenkins, 2008; Özay, Ateş, Taner, 2014).

Gazlaştırma, biyokütlenin ve çeşitli yakıtların kısmi oksidasyonu ile yanabilen gaz ürün elde edilen dönüşüm prosesleridir. Farklı bileşimdeki yakıt ve biyokütleler, katı ya da sıvı ürün oluşmadan tamamen gaz haline getirilir. Genelde 800-900°C'de gazlaştırma yapılır. Gazlaştırma sonucunda düşük ve orta enerjili gaz ürünler elde edilir. Üretilen gaz ısı, buhar üretiminde, birleşik ısı ve güç tesislerinde kullanılabilir. Bunun yanı sıra üretilen gazlardan metanol, amonyak, benzin ve sentetik doğal gaz gibi kimyasalların üretimi için de elverişli bir yöntemdir. Ayrıca, yakma işlemine göre daha çevrecidir (Goyal, Seal, Saxena, 2008; Özay ve diğ., 2014).

Piroliz, ortamda oksitleyici olmadan malzemelerin sıcaklıkla daha küçük moleküllere geri dönüşümsüz şekilde parçalandığı bir termokimyasal dönüşüm prosesidir. Genellikle 400-700°C gibi düşük sıcaklıklarda piroliz gerçekleştirilir. Piroliz sonucunda yağimsı yapıda sıvı ürün elde edilir. Sıvı ürün yanında hidrokarbonca zengin gaz ve karbonca zengin katı ürün de oluşur (Özay ve diğ., 2014; Trabold ve Babbitt, 2018).

Sıvılaştırma prosesinde daha çok düşük enerji içeriğine sahip biyokütleler kullanılabilir sıvı yakıtlara dönüştürülür. Burada amaç, kullanımı ve depolanması zor olan biyokütlelerin sıvılaştırılarak depolanabilir, pompalanabilir hale getirilmesidir. Sıvılaştırma işlemi genel olarak 525-600°C sıcaklık ve 5-20 MPa gibi yüksek basınçlı hidrojen atmosferinde gerçekleştirilir. İşlemden elde edilen ürün, yanma fırınlarında ve çeşitli kimyasalların üretiminde kullanılan yağlardır (Özay ve diğ., 2014).

3.3. Dünya’da ve Türkiye’de Biyokütle: Pirina

Dünya’nın toplam birincil enerji arzının %10’u (yaklaşık 50 EJ) biyoenerjiden karşılanmaktadır. Bu enerjinin büyük çoğunluğu gelişmekte olan ülkelerde pişirme ve ısıtmada kullanılmaktadır. Diğer taraftan, gelişmiş proseslerde üretilen biyoenerji binaları ısıtmada (5 EJ) ve kağıt endüstrisi gibi düşük ya da orta derecede çalışma sıcaklığı gereken proseslerde (8 EJ) tüketilmektedir. 2012 yılında 370 TWh’lik elektrik enerjisi biyoenerji ile üretilmiştir. Bu miktar dünyanın elektrik üretiminin %1,5’una denk gelmektedir. 2017 yılında ise biyoenerjinin %3,5’u taşımacılık sektörü için yakıt üretiminde kullanılmıştır (Melikoğlu, 2017). 1990-2035 yıllarındaki kaynaklara bağlı enerji tüketimleri hesaplandığında (Çizelge 3.1.) kömürden elde edilen enerjinin tüketiminde çok küçük bir düşüş olmasına rağmen yenilenebilir kaynaklardan elde edilen enerjinin tüketiminde ise artış öngörülmüştür (Melikoğlu,2017).

Çizelge 3.1. 1990-2035 yılları arasında yakıt bazlı enerji tüketimi

Yakıt bazlı enerji tüketimi	% Toplam Enerji Tüketimi										
	1990	1995	2000	2005	2010	2014	2015	2020	2025	2030	2035
Yenilenebilir kaynaklar (rüzgar, güneş ve diğ.)	0,4	0,4	0,6	0,8	1,4	2,5	2,7	4,1	5,4	6,7	7,9
Hidroelektrik Santraller	6	6,5	6,4	6,1	6,5	6,8	6,8	6,8	7,1	7,2	7,4
Nükleer Enerji	5,6	6,1	6,2	5,7	5,2	4,4	4,5	5	5,1	5,2	5
Kömür	27,5	26,3	25,3	28,6	29,8	30	29	27,8	26,4	25,4	24,7
Doğal gaz	21,7	22,4	23,3	22,9	23,8	23,7	24,2	24,4	24,9	25,1	25,6
Sıvı yakıtlar (petrol, biyoyakıt, kömürden elde edilen sıvılar)	38,9	38,3	38,2	35,9	33,4	32,6	32,8	31,9	31,1	30,4	29,6

Türkiye kayda değer şekilde biyokütle ve biyoenerjiye sahiptir. Türkiye’nin yıllık biyokütle enerji potansiyeli 32 Mtoe/yıl’dır. Bu potansiyelin içinde yıllık ve çok yıllık bitki sapları, orman ürünü atıkları, tarıma dayalı sanayilerin atıkları, ahşap sanayi atıkları, hayvan gübresinin olduğu belirtilmiştir. Türkiye’de yıllık 7,2 Mtoe biyokütle enerji potansiyeli tarımsal atıklardan, 1,5 Mtoe/yıl’lık potansiyel ise orman ürünleri atıklarından

elde edilmektedir. Türkiye'nin 2023 yılı enerji hedeflerinde biyokütle önemli bir rol oynamaktadır. Biyokütleden 2000 MW'lık bir enerji üretimi amaçlanmaktadır (Melikoğlu, 2017).

3.3.1. Pirina

Zeytin (*Olea europaea* L.) Oleacea ailesinin bir üyesidir. Zeytinin anavatanı Güney-Ön Asya ve Güneydoğu Anadolu bölgesi dahil Mezopotamya'nın üst kısmıdır. Zeytin bitkisi iki farklı yoldan yayılmıştır. Birincisi Mısır üzerinden Tunus ve Fas'a; diğeri ise Anadolu boyunca Ege adaları, Yunanistan, İtalya ve İspanya'ya doğrudur. İtalya, İspanya ve Fransa gibi Avrupa Birliği ülkeleri (AB) dünyadaki zeytinlerin yaklaşık %70'ini üretir. Türkiye, Tunus ve Fas diğeri önemli zeytin üreticileridir. Türkiye 27 milyon hektarlık bir tarım alanına sahip olmakla birlikte bunun %2,2'si zeytin bahçeleri için kullanılmaktadır (Varol, 2006).

Pirina, zeytinyağı eldesi işlemlerinden sonra katı halde ele geçen organik içeriği yüksek, enerji değeri linyite yakın ve kül miktarı az, kükürt dioksit emisyonu düşük bir yakıttır (Şekil 3.4). 100 kilo zeytin için 15-22 kg zeytinyağı ve 35-45 kg prina elde edilmektedir. Zeytin hasadının yaklaşık %70'i zeytinyağı üretiminde kullanılır ve bu üretimden yaklaşık 500000 (1 250 000 x 0,4) ton pirina oluşur. Bu verilen pirina miktarı ıslak bazdadır. Ham pirina nem içeriğinin yaklaşık %50 olduğu varsayılırsa, kuru bazda pirina miktarı yılda 250000 ton olarak bulunur (Akın, 2005; Varol, 2006).



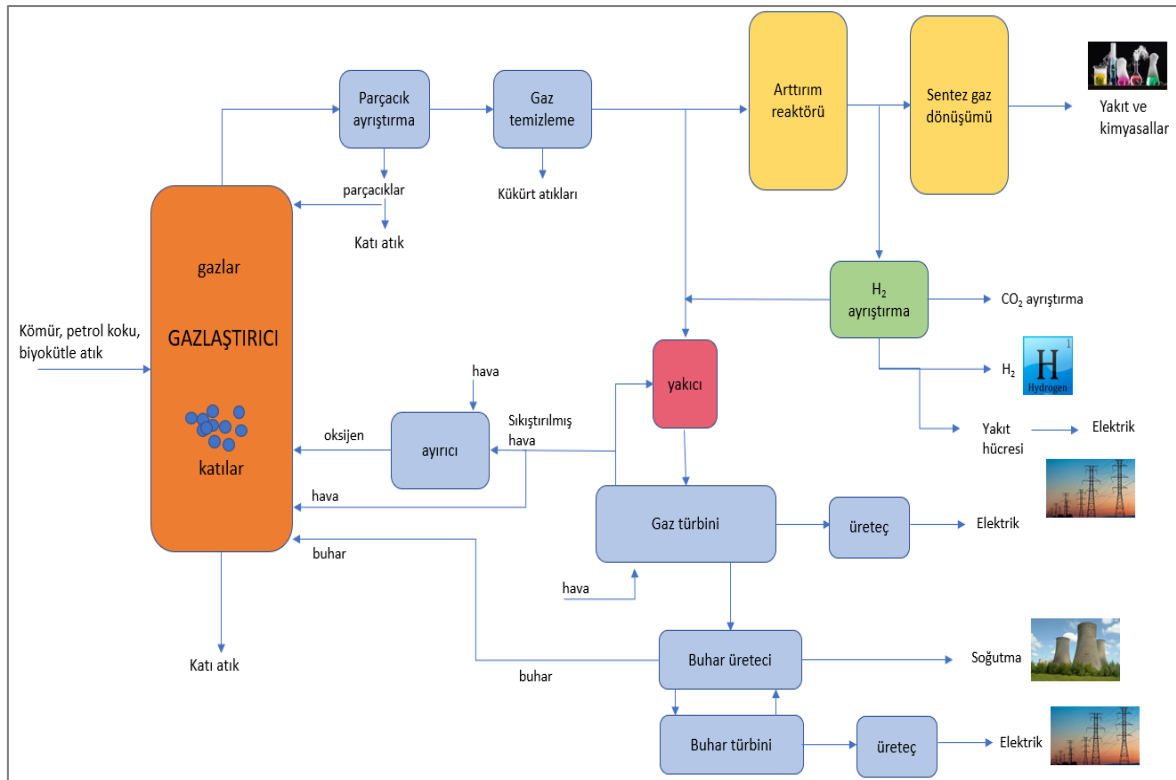
Resim 3.1. Pirinanın görünümü (Üçpınar Zeytincilik, 2020)

Zeytinyağı üretiminden sonra geride kalan pirinada %2 ila %12 arasında yağ bulunabilir. Pirinanın yağı alınmıyorsa “ham”, yağı alınıyor ise de “yağsız” pirina denir. Pirinanın elde

edildiği yöntemlere bağlı olarak nemi, yağı ve katı madde miktarı değişir. Pirina hayvan yemi olarak ve bahçelerde gübre yerine kullanılabilir. Kimyasal işlemler sayesinde ise lipaz enzimi, furfural, metanol, asetik asit ve aktif karbon üretimi yapılabilir. Tek başına yakılabildiği gibi linyit ile de karıştırlabilir (Akın, 2005).

4. GAZLAŞTIRMA

Gazlaştırma fosil yakıtların, biyokütlenin ve çeşitli atık sınıfına giren malzemelerin su buharı, oksijen ya da hava ile yanıcı gazlara dönüştürüldüğü termokimyasal dönüşüm işlemidir. Gazlaştırma sonucunda elde edilen gaz ürün H_2 , CO , CH_4 gibi yanabilen ve enerji taşıyabilen bileşikler içerir ve “sentez gazı” olarak adlandırılır. Gazlaştırma şartlarına bağlı olarak elde edilen sentez gazı bileşimi değişiklik gösterir ve bileşimine göre kullanımı farklılaşır. Gazlaştırıcıda üretilen sentez gazı, uygun kullanım şartlarında tasarlanmış motorlarda, ısı, buhar ve elektrik üretiminde kullanılabilirken ayrıca amonyak, dimetil eter, metanol ve sentetik doğal gaz gibi değerli kimyasallara dönüştürülebilir. Şekil 4.1’de gazlaştırma prosesindeki enerji dönüşüm basamakları verilmiştir.



Şekil 4.1. Gazlaştırma prosesine bağlı enerji dönüşüm basamakları (Nayır, 2012)

Sentez gazı üretimi gazlaştırıcı adı verilen reaktörlerde gerçekleşmektedir. Gazlaştırıcının tipi, imal edileceği malzeme ve boyutları işletme parametrelerine göre şekillenir. Sıcaklık, gazlaştırıcı akışkanın hızı-tipi, kapasite gibi parametreler gazlaştırıcı tasarımını etkilemektedir. Gazlaştırıcıdan elde edilmek istenen sentez gazının bileşimi ise sıcaklığa, kullanılacak olan karbonlu kaynağın içeriğine ve gazlaştırmada tercih edilecek olan

gazlaştırıcı akışkana bağlıdır. Temel gazlaştırma reaksiyonları endotermiktir ve gerçekleşmeleri için yüksek sıcaklık gerekmektedir. Kullanılan yakıtın karbon içeriği elde edilen sentez gazındaki H_2 ve CH_4 miktarını etkilerken uçucu madde miktarı yakıtın reaktivitesini ve gazlaşma hızını etkilemektedir. Yakıttaki kül miktarı ve külün bileşimi (külde alkali metallerin varlığı) ise gazlaştırmada katalitik aktivite ya da inhibe edici özelliklerin oluşmasına yol açabilir. Ayrıca kül, gazlaştırıcıdan uzaklaştırılması gereken ve işletme şartlarını etkileyebilecek bir katı atık olarak dikkati çeker. Nem miktarı ise, gazlaştırma sıcaklığını etkileyeceğinden gazlaştırmada önemlidir.

Gazlaştırıcı akışkanlar su buharı, oksijen ya da hava olabiliyorken bunların belirli oranlarda karışımları da olabilmektedir. Kullanılan akışkana göre gazlaştırma reaksiyonlarının gerçekleşebilme şansı değişmektedir. Oksijen tercih edilen sistemlerde oksidasyon reaksiyonları daha çok ön plana çıkarken su buharı kullanıldığında parçalama, reformlama ve su gazı reaksiyonu önem kazanır. Gazlaştırmada kullanılan temel yakıt, fosil yakıtlar olmak üzere daha çok kömürün kullanımıyla öne çıkmaktadır. Tarihte gazlaştırma teknolojilerinin gelişmesinde ilk rol oynayan kömür iken günümüzde önemli karbon içeriğine sahip biyokütlelerin ve atıkların da gazlaştırılma çalışmaları son derece hız kazanmış durumdadır.

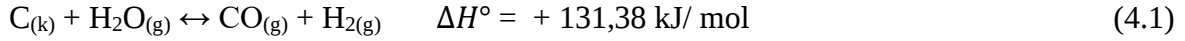
Gazlaştırma reaksiyonları, gazlaştırmayı etkileyen parametreler, gazlaştırıcı tipleri ve akışkan yataklara ait temel prensipler Kısım 4.1, 4.2., 4.3 ve 4.6'da ayrıntılı olarak sunulmuştur. Dünya'da mevcut gazlaştırma sistemleri Kısım 4.4.'te tanıtılmıştır. Kısım 4.5.'te ise Türkiye'deki gazlaştırma çalışmalarına dair kısa bilgiler sunulmuştur.

4.1. Gazlaştırma Reaksiyonlarının Kinetiği ve Termodinamiği

Kömür ve biyokütle gazlaştırmasında üretilen sentez gazı temelde H_2 , CO , CH_4 ve CO_2 gazlarını içermektedir. Bu dört temel bileşen yanında yakıtın özelliklerine göre hidrokarbon bileşikleri ve hava kullanılması durumunda N_2 gazı da bulunabilir. Bileşenlerin sentez gazında bulunma durumları gazlaştırmada hangi reaksiyonun ne derecede gerçekleştiğine bağlıdır. Gazlaştırma reaksiyonları aynı anda gerçekleşen homojen ve heterojen denge reaksiyonlarından oluşmaktadır.

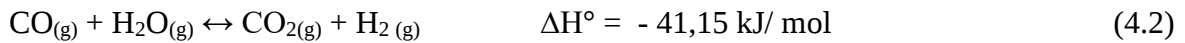
4.1.1. Su gazı reaksiyonu

Karbonun su buharı ile reaksiyona girmesi sonucu CO ve H₂ gazı ürettiği endotermik bir reaksiyondur. Sentez gazı üretiminde, gazlaştırmadaki karbonun temel bozunma reaksiyonlarından biridir. Gaz- katı etkileşimi söz konusudur. Genellikle 700°C ve üzeri sıcaklıklarda gerçekleşir.



4.1.2. Su gazı yönlendirme reaksiyonu

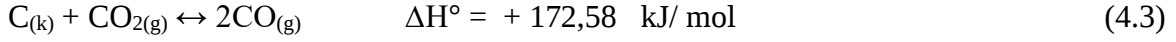
Su gazı yönlendirme reaksiyonu genel olarak sentez gazındaki CO'ı kullanarak H₂ konsantrasyonunu arttırmak için tercih edilen bir reaksiyondur. CO, su buharı ile reaksiyona girerek CO₂ ve H₂ gazı üretir. Homojen bir denge reaksiyonudur. Sıcaklık arttıkça reaksiyon denge sabiti azalmaktadır. Termodinamik olarak düşük sıcaklıklarda, kinetik olarak yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Reaksiyon sırasında reaktantlar ve ürünlerde hacimsel değişim olmadığından basınç, reaksiyonu etkileyen bir parametre değildir. Gübre endüstrisinde amonyak üretimi için, rafinerilerde ve yakıt üretiminde sabit yatak sistemlerinde gerçekleştirilmektedir. Katalitik bir işlemdir. Su gazı yönlendirme reaksiyonu için kullanılan katalizörler yüksek ve düşük sıcaklık katalizörleri olmak üzere ikiye ayrılır. Yüksek sıcaklık katalizörleri ferrokrom katalizörleridir ve 310- 450°C arasında işletme sıcaklıklarında çalışırlar. Düşük sıcaklık katalizörleri ise 200-250°C arasında aktifler ve ZnO/CuO/Cr₂O₃/Al₂O₃ bileşiklerinin farklı oranlarda karışımlarından oluşurlar (Smith, Loganathan ve Shantha, 2010).



4.1.3. Boudouard reaksiyonu

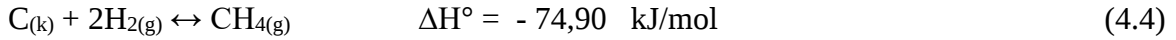
Gazlaştırmadaki karbonun temel bozunma reaksiyonlarından biridir. Karbonun CO₂ ile reaksiyona girmesi ile 2 mol CO gazı oluşur. Endotermik bir denge reaksiyonudur ve 700°C'nin üzerinde gerçekleşir. Karbon içerikli malzemelerin gazlaştırılmasında ve eritme-döküm endüstrisinde oldukça önemli bir reaksiyondur. Ayrıca, CO₂'in gazlaştırıcı reaktant olarak reaksiyona girip tükenmesi, CO₂ salınımları ile hava kirliliği, küresel ısınma gibi

durumlar için dikkat çekici bir durumdadır (Lahijani, Zainal, Mohammadi ve Mohamed, 2015).



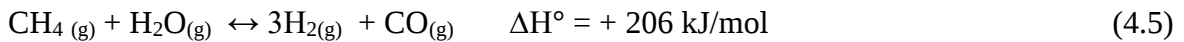
4.1.4. Metanlaşma reaksiyonu

Ekzotermik bir reaksiyon olan metanlaşmada, sıcaklık arttıkça metan konsantrasyonu düşer. Le Chatelier prensibine göre reaksiyon gerçekleşirken gaz basıncı düşeceğinden işletme basıncı arttırılırsa denge sağa kayarak metan oluşumunu destekler. 400-700°C arasında gerçekleşir (Basu:2006,67; Hedden, 1961).



4.1.5. Metan-buhar reformlama reaksiyonu (SMR)

H₂ üretiminde en öne çıkan üretim yöntemi metan-buhar reformlama ünitelerinin kullanımıdır. Kimya endüstrisinde ve rafinerilerde H₂ üretimi bu yolla gerçekleştirilir. Metanın buharla reaksiyona girmesi sonucu H₂ ve CO gazları oluşur. Katalitik bir işlem olup Nikel bazlı katalizörler ile yürütülür. 600°C'den yüksek sıcaklıklar ve düşük basınç şartları reaksiyonun Le Chatelier prensibine göre gerçekleşmesi için yeterlidir. Ancak pratikte endüstride, kinetik şartları sağlamak için 20-30 atm basınç altında 800-870°C çıkış sıcaklığına sahip reaktörler işletilmektedir. Katalitik bir proses olması nedeniyle çeşitli işletme sıcaklıkları (450-950°C gibi) ile karşılaşılır. Geleneksel SMR katalizörleri kütleye %10-20 Nikel içeren Ni/Al₂O₃ ya da Ca-Mg alüminatlardır. Co, Ru, Rh, Pt ve Pd gibi metaller de katalizör olarak kullanılır ancak maliyetleri açısından tercih edilme oranları düşüktür (Prasad, 2014; Vozniuk ve diğ., 2019).

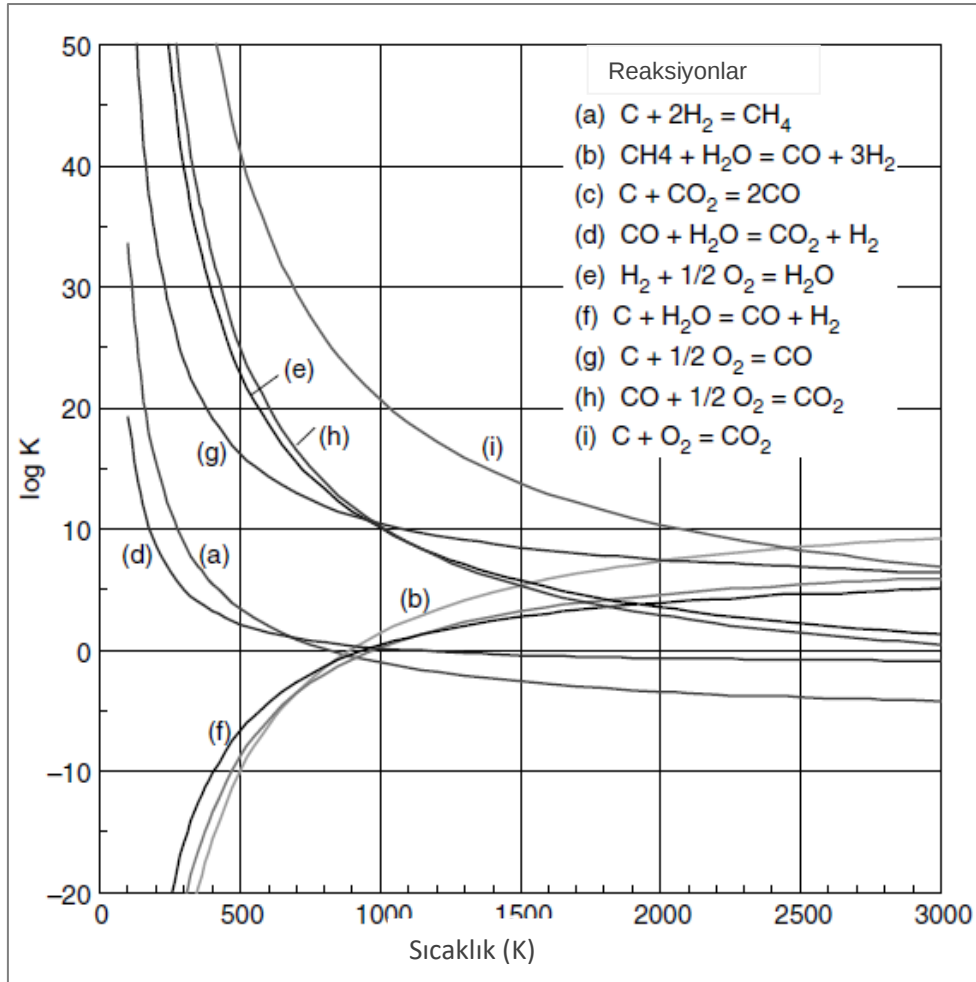


4.1.6. Gazlaştırma reaksiyonları denge sabitleri

Gazlaştırma proseslerinde sentez gazının bileşimi direkt olarak gazlaştırma reaksiyonlarının dengedeki durumuna bağlıdır. Gazlaştırıcının işletme şartları kontrol edilerek sentez gaz bileşiminde ulaşılmak istenen bileşik konsantrasyonları denge

koşullarına uygun şekilde elde edilebilir. Bu yüzden ki gazlaştırma reaksiyonlarının denge sabitlerinin bilinmesi son derece önemli bir konudur. Çünkü, belirli bir sıcaklık ve basınçtaki reaksiyonun denge sabiti o reaksiyonun davranışını açık bir şekilde ifade edecektir. Bu da gazlaştırıcının işletme koşullarının belirlenmesine son derece yardımcıdır.

Denge sabitlerinin bilinmesi gazlaştırma çalışmalarında modellemelerin yapılmasında da rol oynar. Deneysel çalışmalara para ve zaman harcamadan kısa süre içerisinde model geliştirilmesine, optimum işletme şartlarının belirlenebilmesine ve gazlaştırıcı tasarımlarının yapılmasına yardımcı olur. Gazlaştırma reaksiyonlarına ait denge sabitleri Şekil 4.2’de sunulmuştur. Sıcaklığın artması ile birlikte su gazı yönlendirme ve metanlaşma reaksiyonlarının denge sabitleri azalmaktadır. Su gazı, Boudouard ve SMR içinse denge sabitleri sıcaklık ile birlikte artış göstermektedir.



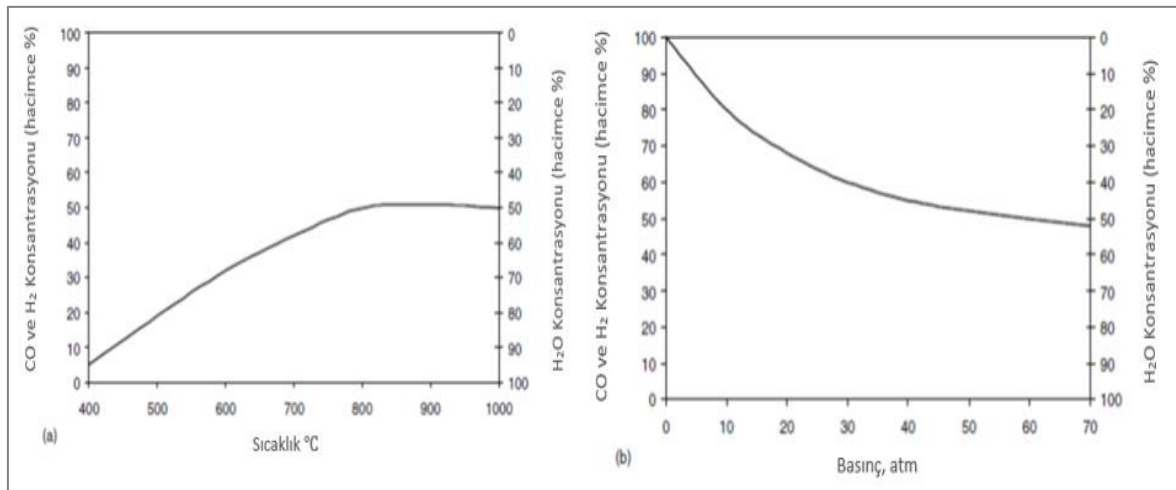
Şekil 4.2. Basu'ya göre gazlaştırma reaksiyonları denge sabitlerinin sıcaklıkla değişimi (Basu:2006,97)

4.2. Gazlaştırmayı Etkileyen Parametreler

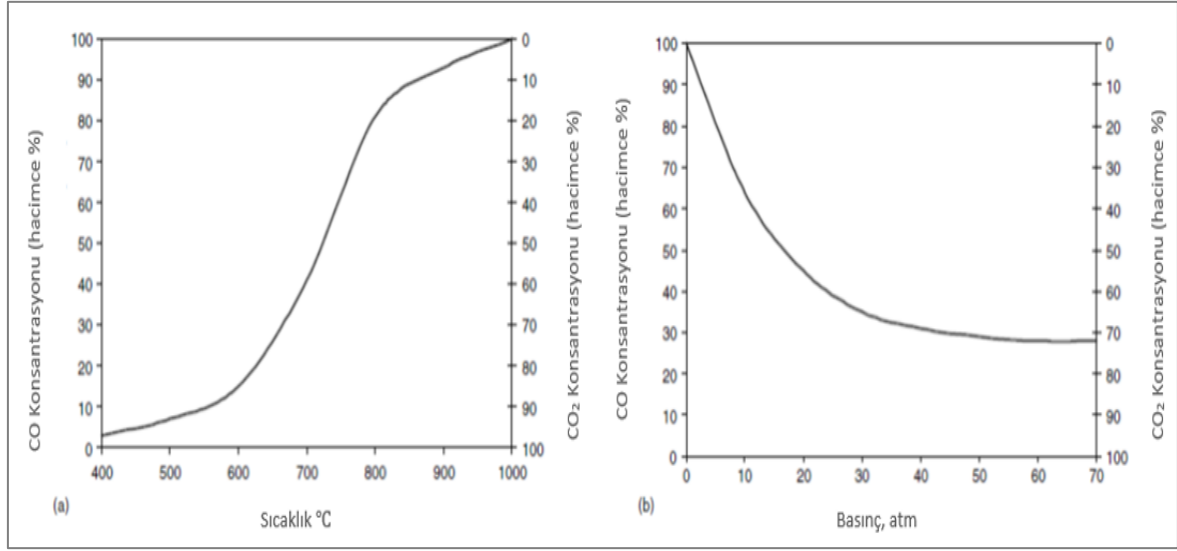
Gazlaştırma işletme koşullarından, gazlaştırıcı tipi ve geometrisinden, yakıt içeriğinden, gazlaştırıcı akışkan özelliklerinden, gaz-katı etkileşiminin ne şekilde olduğundan etkilenmektedir. Gazlaştırmayı etkileyecek olan parametrelerin etkilerinin ve derecelerinin bilinmesi optimum koşulların elde edilmesi ve gazlaştırıcı tasarımı için önemlidir. Kısım 4.2.1.'den 4.2.6.'ya kadar tüm başlıklarda gazlaştırmayı etkileyen belli başlı parametreler ayrıntılı şekilde sunulmuştur.

4.2.1. Sıcaklık ve basınç etkisi

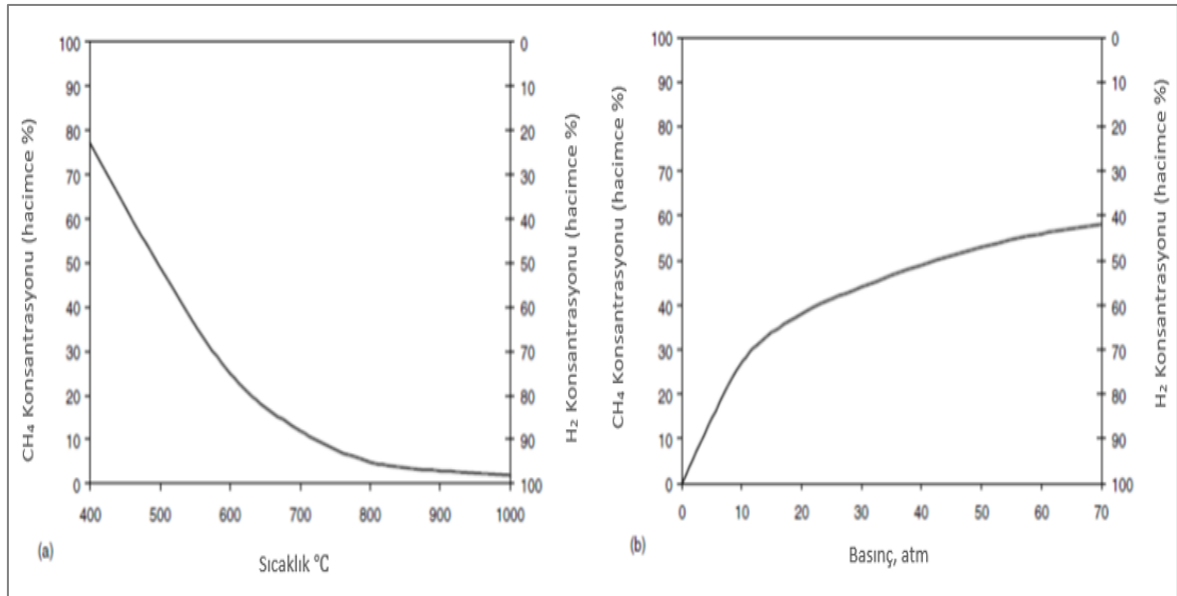
Gazlaştırmada işletme parametrelerinden en önemlileri sıcaklık ve basınçtır. Çünkü, sıcaklık ve basıncın gazlaştırma reaksiyonları üzerindeki etkisi birbirinden farklıdır. 1 atm basınçta sıcaklık arttıkça Boudouard reaksiyonu CO üretecek yönde ilerlerken basıncın reaksiyona etkisi tam tersi etki yapmaktadır. Aynı şekilde, su gazı reaksiyonunda ileri yönde hareket edip CO ve H₂ üretmesi için yüksek sıcaklık, düşük basınç gereklidir. Bu iki reaksiyonun aksine metanlaşma reaksiyonu ise ileri yönde metan üretimi için düşük sıcaklık-yüksek basınçta ihtiyaç duyar. Su gazı, Boudouard ve metanlaşma reaksiyonlarının sıcaklık-basınç ilişkileri Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te verilmiştir. Su gazı yönlendirme ve metan-buhar reformlama reaksiyonları için çeşitli katalizörlerin kullanıldığı sistemlerde de sıcaklık ve basınç etkileri literatürde yapılan çalışmalarda bulunmaktadır (Arora ve Prasad, 2016; Daza ve Kuhn, 2016; Wang, Yao, Wang, Mao, Hu, 2018).



Şekil 4.3. Su gazı reaksiyonu üzerinde sıcaklık (a)- basınç (b) etkisi (Basu:2006,71)



Şekil 4.4. Boudouard reaksiyonu üzerinde sıcaklık (a)- basınç (b) etkisi (Basu:2006, 70)



Şekil 4.5. Metanlaşma reaksiyonu üzerinde sıcaklık (a)- basınç (b) etkisi (Basu:2006,72)

4.2.2. Yakıt bileşiminin etkisi

Yakıtın kül içeriği ürün gazının bileşimini her ne kadar çok etkilemese de gazlaştırıcının pratikteki işlemini etkiler. Gazlaştırmada kül, kaçınılmaz bir sıkıntıdır ki ürün gazından ayrılması gereklidir ve uygun şekilde bertaraf edilmelidir. Tasarıma göre kül, gazlaştırıcıdan ya katı ya da sıvı halde ayrılır. Sabit ve akışkan yatakta kül normal olarak katı halde ayrılır. Katı olarak ayrılabilmesi için gazlaştırıcı sıcaklığının kül erime sıcaklığının altında olmasına dikkat edilir. Yakıtın nem miktarı onun ne tür bir yakıt

olduğuyula yakından ilişkilidir. Örneğin, antrasitte %5'in altında nem miktarı var iken alt bitümlü şist ve linyitte %40 oranında bulunabilir. Yeni toplanmış bitkisel yakıtlarda bu oran %50'ye çıkabilir. Yüksek nem oranı gazlaştırıcı içinde buharlaşma gerçekleşeceğinden gazlaştırıcının sıcaklığını düşürür. Bu nedenle, gazlaşma için nem içeriğinin üst limiti belirlenir. Kömürün kalitesi arttıkça aktivitesi azalır.

Kömürün partikül büyüklüğü ve gözenekliliği gibi fiziksel özellikleri de kömürün gazlaşma kinetiği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Partikül boyutu küçüldükçe kömür ile reaksiyon gazları arasındaki etkileşim alanı artar. Bu durum, reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesi ile sonuçlanır. Düşük ve orta kaliteli kömürlerde gözenek hacmi ve yüzey alanı arttıkça gazlaşma reaktivitesi de artar. Ancak yüksek kalite kömürlerde ($C > \%85$) gözeneklerin değişmesi ile reaktivite değişmez. Yüksek kalite kömürlerde gözenek boyutu çok küçüktür, bu nedenle reaksiyon difüzyon kontrolündedir. Uçucu madde oranı, antrasitte %5'ten daha az olabilirken odunsu yakıtlarda %75'ten daha fazla olabilir. Yakıtın reaktivitesi ve gazlaştırıcıda chara dönüşmesi onun uçucu madde içeriğine bağlıdır. Yüksek uçucu madde içeriğine sahip olan yakıtlar daha reaktiftir, bu nedenle daha az char oluşumu ile kolaylıkla gaza dönüşebilirler (Basu:2006,71-74).

4.2.3. Gazlaştırıcı akışkanın etkisi

Gazlaştırma proseslerinde kullanılan temel akışkanlar hava, buhar, oksijen ve bunların karışımlarıdır. En iyi gazlaştırma performansını saf buhar göstermektedir. Ancak, buharın miktarı da önemlidir. Su buharındaki artış, su gazı yönlendirme için H_2 üretimini artırırken CO üretimini azaltır. Bu etki buhar sağlama hızındaki artışla azalır. Son gaz üründe oksijen olmamasına rağmen, O_2 /yakıt oranı değişeceğinden final gaz bileşimi etkilenir. Bu durumda, tam yanmanın ürünleri olan CO ve H_2O konsantrasyonu, gazlaştırıcıya gerekli olan ısı miktarı ve gazlaştırıcı içindeki sıcaklık değeri oksijen arttıkça artar (Basu:2006,71-74). Hava kullanılan proseslerde N_2 gazı son üründe seyreltici ve gazlaştırıcıyı soğutucu etkiler gösterir. Oksijen tercih edildiğinde ise gazlaştırmada yanma reaksiyonları da görülmektedir (Basu:2006,118; Ramos,2018).

4.2.4. Gazlaştırıcı tipinin etkisi

Gazlaştırıcı tipinin etkisi aslında gaz ve katının ne tür bir ortamda birbiri ile etkileşime geçtiği ile alakalıdır. Gazlaştırmada endüstriyel olarak sabit ve akışkan yataklar kullanılmaktadır. Sabit yataklarda gaz, partiküller arasında süzülürken akışkan yataklarda ise çok daha iyi bir karışım olması nedeniyle gaz-katı arasında maksimum etkileşim söz konusudur. Akışkan yataklarda partikül boyutu daha toleranslıdır. Sabit yataklardaki gazlaştırmada, yakıttaki biyokütle/atık oranı birikme ve tıkanma etkileri nedeniyle maksimum %70-80 olabilmektedir. Akışkan yataklarda yakıttaki biyokütle/atık oranları sınırlamasız olsa da gazlaştırma sıcaklığı 800-900°C’lerde sınırlanmıştır. Gazlaştırıcı tipinin çeşitli parametreler üzerindeki sınırlamaları gazlaştırmayı yukarıda açıklandığı gibi çok çeşitli yönde etkilemektedir (Ramos,2018).

4.2.5. Yatak malzemesinin etkisi

Akışkan yatak gazlaştırıcılarda inert ya da katalitik bir etki gösteren yatak malzemeleri kullanılır. Yatak malzemesi ısının yatakta tutulması ve transferi için oldukça önemli rol oynar. Ayrıca, akışkan yatakta gaz-katı etkileşimini artırıcı etkide bulunur, yatakta çok iyi karışımın gerçekleşmesini sağlar. Yatak malzemeleri silika kum, nikelli ve demir bazlı katalizörler, dolomit, olivin ve zeolitlerden seçilebilmektedir (Ramos,2018).

4.2.6. Yatakta kalış süresi

Yakıtın yatakta kalış süresi istenen reaksiyonların gerçekleşebilmesine izin verecek sürede olmalıdır. Kabarcıklı akışkan yataklarda partikülün yatakta kalış süresi dolaşımli akışkan yataklardakinden daha uzundur. Yatakta kalış süresi arttıkça hem H₂ verimi artar hem de karbon dönüşümü ve gaz verimi artar (Ramos,2018).

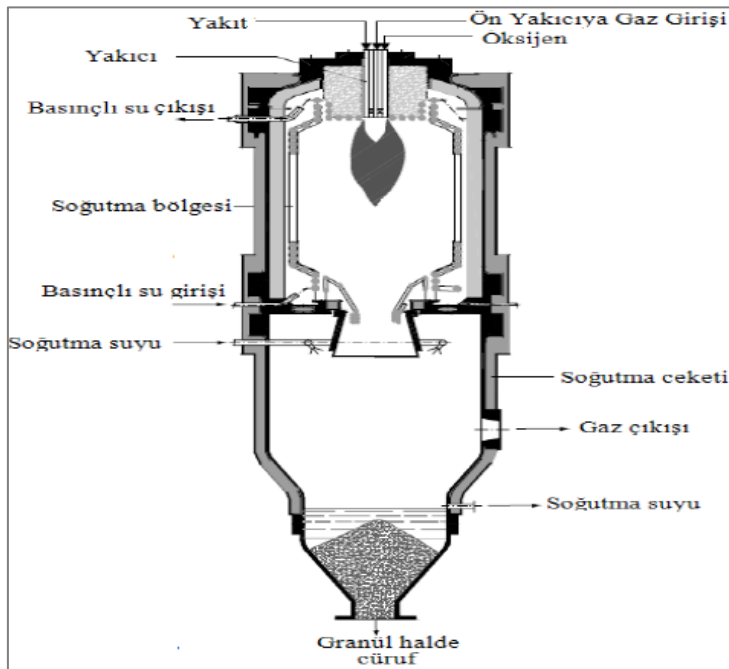
4.3. Gazlaştırıcıların Sınıflandırılması

Gazlaştırma proseslerinde kullanılan ve yatağın özelliklerine göre sınıflandırılan dört temel gazlaştırıcı sürüklemeli yatak gazlaştırıcı, plazma gazlaştırıcı, sabit yataklı gazlaştırıcı ve akışkan yatak gazlaştırıcıdır. Bu gazlaştırıcılarda yakıt ve hava-oksijen-buhar besleme bölgeleri, külün sistemden kuru ya da cüruf halinde uzaklaştırılması, yakıt türünün esnekliği gibi noktalar birbirinden farklılık gösterir.

Kısım 4.3.1., 4.3.2., 4.3.3. ve 4.3.4'te yatak tiplerinin özellikleri ayrıntılı şekilde verilmiştir.

4.3.1. Sürüklemeli yatak gazlaştırıcı

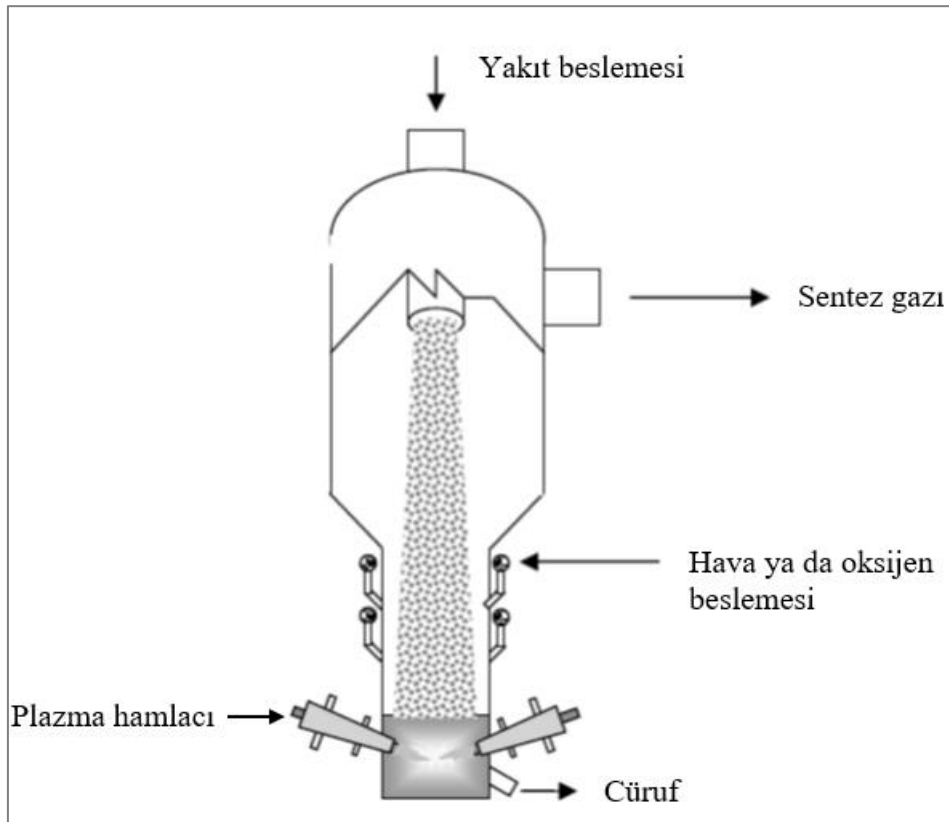
Bu sistemlerde, pulverize haldeki kömür ile gazlaştırıcı akışkan tek bir akım halinde gazlaştırıcıya gönderilir. Yatak sıcaklığı 1000-1600°C gibi külün erimesine yol açan sıcaklıklarda olduğundan kül eriyerek yataktan sıvı halde ayrılmaktadır. İşletme basıncı 35 bar gibi yüksek basınçlarda olup ticari kömür gazlaştırıcıların çoğu sürüklemeli yatak gazlaştırıcıdır. Sürüklemeli gazlaştırıcılar diğer tip gazlaştırıcılara göre daha büyük kapasitelere (> 100 MWe) sahiptir. Büyük ölçekli sürüklemeli yatakların kullanıldığı tesislerde daha çok yüksek kalorifik değerli kömürler ve rafineri ürünleri gazlaştırılır. Bu tip yataklarda biyokütle gazlaştırması partikül boyutları nedeniyle 80-100 μm aralığında sınırlıdır. Sürüklemeli yataklarda karbon dönüşümü yakıt geçişi bir kez sağlandığında en az %70 oranındayken alıkonma süresinin arttırılmasıyla %80-85'e yükselir. Eğer ki reaksiyona girmeden kalan kömür geri beslenirse %100 karbon dönüşümüne ulaşılabilir. Koppers- Totzek, Shell- Koppers, Texaco ve Foster- Wheeler prosesleri sürüklemeli yatak tipinin kullanıldığı proseslerdir (Basu:2010,188; Nayır, 2012). Şekil 4.6'da aşağı akışlı sürüklemeli yatak şematik olarak verilmiştir.



Şekil 4.6. Sürüklemeli yatak gazlaştırıcı (Nayır, 2012)

4.3.2. Plazma gazlaştırıcı

Sisteme beslenen yakıtın ve gazlaştırıcı akışkanın $\sim 13000^{\circ}\text{C}$ gibi son derece yüksek sıcaklıklarda atomlarına ayrılmasını sağlayan sistemlerdir. Plazma ateşleyicileri sayesinde yakıt hızla karbon, hidrojen ve oksijen gibi temel atomlarına ayrılır ve tekrar H_2 ve CO olarak birleşerek ürün gazını oluştururlar. Yüksek sıcaklıklarda çalışmasından dolayı gaz ürün çıkış sıcaklığı da $1000\text{-}1200^{\circ}\text{C}$ 'lerdedir. Plazma reaktörler ürün gazının daha uzun süre gazlaştırıcıda kalmasını sağlarlar. Bu nedenle, yüksek sıcaklıkta daha çok kalan gazın içindeki yüksek molekül yapısına sahip furan ve dioksin gibi zararlı bileşikler parçalanmış olur. Plazma gazlaştırıcılar daha çok katı atıkların gazlaştırılmasında kullanılmak için uygundur (Nayır, 2012; Yıldırım, 2018). Şekil 4.7'de plazma gazlaştırıcıya ait şema sunulmuştur.

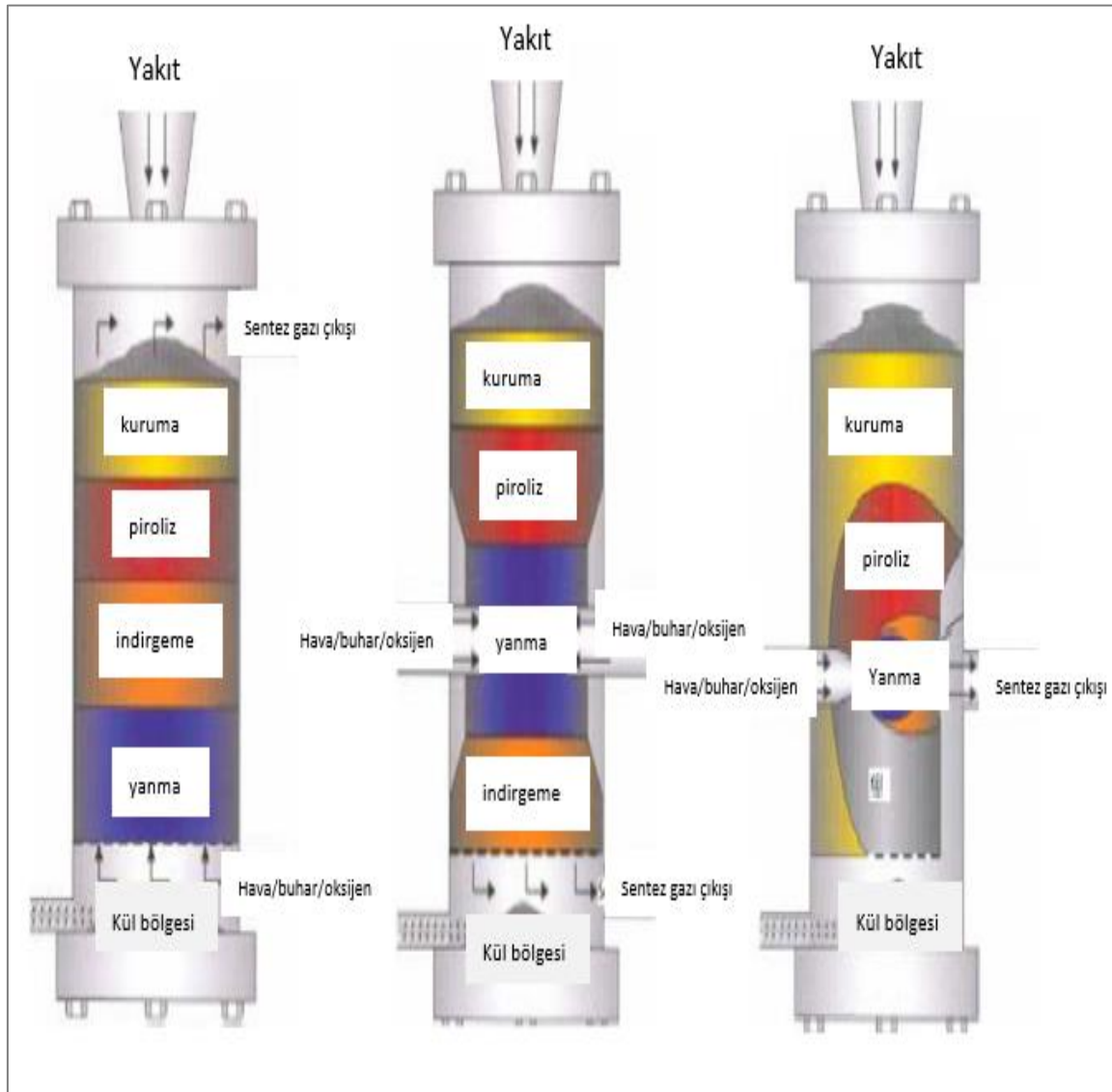


Şekil 4.7. Plazma gazlaştırıcı (Basu: 2010;191)

4.3.3. Sabit yataklı gazlaştırıcı

Sabit yataklı gazlaştırıcılarda yakıt, metal bir ızgaranın üzerinde gazlaştırıcı akışkan ile reaksiyona sokulur. Yakıt hareketi gazlaştırıcıda aşağı yönlü piston hareketi ile sağlanır.

Küçük boyutlarda ve ucuz tasarımlara elverişli olduğundan dolayı en yaygın kullanılan gazlaştırıcı tipidir. Dünya genelinde biyokütle gazlaştırması için tercih edilen sistemlerdir. Katı yakıt partikülleri ile gazlaştırıcı akışkan çeşitli yönlerde sisteme gönderilerek birbirleri ile temas ettirilirler. Genelde gazlaştırıcı akışkanın besleme yönüne göre sınıflandırılır ve gerekli işletme şartlarında buna göre tasarlanırlar (Basu:2006;62). Üç çeşit sabit yataklı gazlaştırıcı tipi bulunmaktadır. Bunlar yukarı akışlı gazlaştırıcılar, aşağı akışlı gazlaştırıcılar ve karşıt akışlı gazlaştırıcılardır. Lurgi Prosesi dünyada en çok bilinen gazlaştırma prosesi olmakla birlikte sabit yataklı gazlaştırıcının kullanıldığı proseslere en iyi örnektir.



Şekil 4.8. (a) yukarı akışlı sabit gazlaştırıcı, (b) aşağı akışlı sabit gazlaştırıcı, (c) karşıt akışlı gazlaştırıcı (Nayır, 2012)

Gazlaştırma sırasında gazlaştırıcı içinde farklı bölgeler oluşur. Yukarı akışlı bir gazlaştırıcı incelenecek olursa; katı yakıt gazlaştırıcının üstünden, gazlaştırıcı akışkan ise alttan beslenir (Şekil 4.8) beslenir. Beslenen yakıt mevcut ısı sayesinde ısınarak kurur ve nemi uzaklaştırılmış olur. Bir alt bölgede piroliz bölgesi bulunur ve yakıttaki uçucu bileşenler uzaklaşır. Böylece geriye yakıtın temel yapısı olan char kalır. Char gazlaştırma bölgesine indiğinde gazlaştırma reaksiyonları sonucu temel olarak H_2 ve CO oluşur.

Gazlaştırıcının son bölgesinde ise yanma reaksiyonları gerçekleşir ve CO_2 üretimi gözlenir. Oluşan gaz ürün gazlaştırıcının üst bölgelerinden alınır. Gerekli durumlarda soğutulur ve temizlenir. Tüm aşamalardan geçen yakıttan geriye kül kalır ve yatağın altında toplanır. Külün uzaklaştırılması için hareketli ızgaralar kullanılmaktadır. Aşağı akışlı ve karşıt akışlı gazlaştırıcıların çalışma prensipleri de benzer şekilde olup besleme ve gaz ürün alma bölmeleri Şekil 4.8.'de verilmiştir.

Sabit yatak gazlaştırıcılarda gaz-katı karışımı ve ısı transferi iyi yapılamamaktadır. Bu durum, yakıtın gazlaştırıcıda düzgün dağıtılamamasına, sıcaklığın gazlaştırıcıda homojen şekilde elde edilememesine ve gaz bileşiminin gazlaştırıcı kesit alanında düzgün elde edilememesine neden olur. Düzgün olmayan yakıt dağılımı gazlaştırıcıda topaklaşmaya sebep olurken gazlaştırıcının verimini düşürür (Basu:2010;171).

4.3.4. Akışkan yatak gazlaştırıcı

Akışkan yatakların kullanımı 1920'lerde Almanya'da Winkler kömür gazlaştırma sisteminin geliştirilmesi ile başlamıştır. 1940'lara gelindiğinde ise ilk akışkan katalitik kraking ünitesi kullanılmıştır. Bu akışkan katalitik yatakta ilk kez fitalik anhidrid ve yüksek oktanlı benzin üretimi gerçekleştirilmiştir. Yine 1940'larda Dorr Oliver, kükürt mineralinin fırınlanmasında akışkan yatakları başarılı bir şekilde kullanmıştır. 1950'lerin ortalarına gelindiğinde akışkan yatak kurutucular yaygınlaşmıştır. 1960 yılında Sohio prosesi ile akrilonitril üretimi başarıyla gerçekleştirilmiş olup 50 adet büyük ünite ile tüm dünyada faaliyete geçmiştir. 1970'lerin sonlarında polietilen sentez prosesinde kullanılan yüksek basınçlı-sıvı faz reaktörlerin işletme şartlarındaki sınırlamaların önüne düşük basınçlı-gaz fazı tek bir akışkan yatak kullanılarak geçilmiştir. Daha iyi kalitede ürün ve maliyetlerdeki çok ciddi düşüş ile akışkan yataklar en büyük başarısını kazanmıştır. 1970-80 yılları arasında akışkan yatakta yakma düşük sıcaklık şartları ($800-900^{\circ}C$), dolomit ve

kireçtaşı kullanımı sayesinde SO₂'nin adsorplanabilmesi ile dikkatleri çekmiştir (Cocco, Karri, Knowlton, 2014; Geldart:1986,5-7).

Günümüzde akışkan yatakların kullanıldığı fiziksel ve kimyasal prosesler aşağıdaki gibidir (Kunii ve Levenspiel:1991,14-57):

Fiziksel İşlemler

- Isı değişimi
- Granül yapımı
- Metallerin plastik ile kaplanması
- Katıların kurutulması
- Katı partiküllerin boyutlarının büyütülmesi
- Adsorpsiyon

Sentez Prosesleri

- Fitalik anhidrid üretimi
- Fischer- Tropsch prosesi
- Sohio Prosesi ile akrilo nitril üretimi
- Maleik anhidrid üretimi

Katalitik Prosesler

- Vinil asetat monomeri üretimi
- Etilen diklorür üretimi
- Metanın klorlanması
- Olefinlerin polimerizasyonu

Hidrokarbonların Parçalanması

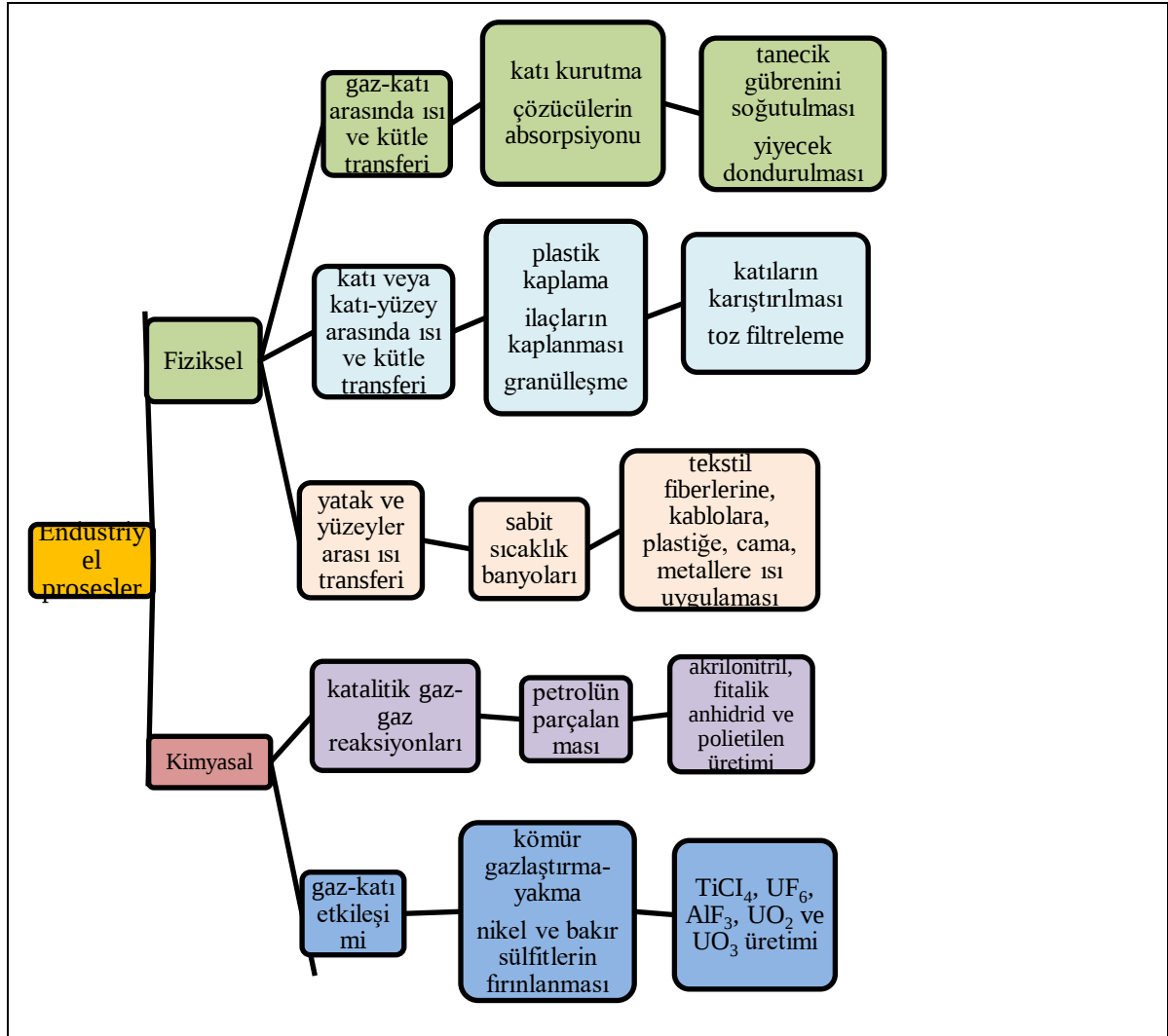
- Akışkan yataklı katalitik parçalama (FCC)
- Termal parçalama
- Koklaştırma

Yakma ve Gazlaştırma

- Akışkan yatakta kömür yakılması
- Katı atıkların yakılması
- Kömür ve kokun gazlaştırılması
- Aktif karbon üretimi
- Katı atıkların gazlaştırılması
- Kalsinasyon

Katılar için Uygulamalar

- Kükürdün fırınlanması
- Yarı iletkenler ve güneş hücreleri için silikon üretimi
- Metal oksitlerin klorlanması ve florlanması
- Demir oksitinin indirgenmesi
- Biyo akışkanlaştırma



Şekil 4.9. Akışkan yatakların endüstrideki kullanım alanları (Geldart:1986,7)

4.3.5. Gazlaştırıcıların karşılaştırılması

Kullanılan her gazlaştırıcının kendine özgü özellikleri, işletme şartları ve tasarım sınırlamaları bulunmaktadır. Sistemlerin birbirleri ile karşılaştırılmasında çeşitli yöntemler ve parametreler kullanılabilir. Kullanılacak sistem değerlendirilirken 5 temel kriter göz önüne alınmaktadır: teknolojisi, imal edildiği malzeme, tükettiği enerji miktarı, çevreye duyarlılığı ve ekonomik yönü (Warnecke, 2000). Sabit yataklı ve akışkan yataklı gazlaştırıcıların teknolojik özelliklerine bakıldığında, gazlaştırıcı içindeki katı-gaz etkileşimi, kullanılan partiküllerin özellikleri, ısı transfer özellikleri büyük önem taşıyan özelliklerdir. Katı-gaz etkileşimi ve bunun sonuçları sabit ve akışkan yatakta farklılıklar göstermektedir. Sabit yatağa ve akışkan yatağa ait katı-gaz etkileşim özelliklerini içeren Çizelge 4.1.'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Gazlaştırıcıların katı-gaz etkileşimlerinin karşılaştırılması

	Sabit Yatak	Akışkan Yatak
Katı-katalizör-gaz reaksiyonu	• Çok yavaş deaktive olan ya da deaktive olmayan katalizörlerin kullanımı için uygundur. • Ciddi sıcaklık problemleri yatağın boyutlandırılmasını etkiler.	• Çok küçük granül haldeki ve ufalanacak, parçalanabilecek katalizörlerin kullanımı için uygundur. • Büyük ölçekli sistemlerde çok iyi sıcaklık kontrolü sağlanabilmektedir.
Katı-gaz reaksiyonu	• Sürekli sistemler için uygun değildir. • Kesikli sistemlerde genellikle homojen ürün elde edilememektedir.	• Çeşitli katıların kullanımı için uygundur. • Büyük ölçekli sistemlerde çok iyi sıcaklık kontrolü sağlanabilir. • Sürekli sistemler için çok elverişlidir. • Ürün homojen şekilde elde edilebilir.
Yatakta Sıcaklık Dağılımı	• Isı yoğunluğu ne tarafta ise yatağın o tarafında daha geniş ısı gradyeni gözlenir.	• Yatak boyunca sıcaklık dağılımı sürekli olarak sabittir. Bu sabit sıcaklık dağılımı, yatakta ısı transferi ya da yatağa katı beslemesi ile kontrol edilmektedir.
Partikül	• Partiküller yatak içinde çok iyi dağıtılmış olmalıdır. • Sıcaklık kontrolündeki zorluklar nedeniyle partiküller birleşip topaklaşabilir.	• Çeşitli boylardaki katıların ve toz malzemeler için uygundur. • Yatağın ya da yatak içindeki ısı transfer borularının partiküller nedeniyle erozyonu ciddi problemlere yol açabilir.
Basınç Düşüşü	• Büyük partiküllerin kullanıldığı yataklardaki basınç düşüşü ciddi problemler yaratmaz.	• Yatak dibindeki basınç düşüşünün yüksek olması daha çok enerji harcanmasına yol açabilir.
Isı Transferi	• Geniş yüzey alanı ihtiyacı nedeniyle ısı transferine uygun değildir. Bu durum, yatağın boyutunun büyütülmesinde sınırlayıcı bir etkidir.	• Isı transferi çok iyi gerçekleşmektedir. Bu nedenle, yatağın büyütülmesinde sınırlayıcı bir etki değildir.

* Kunii ve Levenspiel:1991,8-9.

Tasarım şartları gereği sabit ve akışkan yataklardaki temel işletme parametreleri farklılık göstermektedir. Sabit yataklar daha büyük partikül boyutundaki yakıtlara uygunken akışkan yataklarda partikül boyutları daha küçüktür.

Reaksiyon bölgesindeki sıcaklık akışkan yataklarda daha yüksektir ve bu gaz çıkış sıcaklığını da etkiler. Sabit yatakta buhar ihtiyacı yüksekken akışkan yataklarda ayarlanabilir. Her iki yataktan da işlem sonrası oluşan kül kuru halde uzaklaştırılır.

Sabit yataklar düşük kalitedeki kömürleri gazlaştırırken akışkan yataklar da düşük kaliteli ve biyokütle çeşitleri gazlaştırılabilir. Sabit yataklar daha çok küçük ölçekli işletmelerde akışkan yataklar ise orta ölçekli tesislerde kullanılmaktadır. Çizelge 4.2’de sabit yataklı ve akışkan yataklı gazlaştırıcıların temel özelliklerinin karşılaştırılması sunulmuştur.

Çizelge 4.2. Sabit ve akışkan yataklı gazlaştırıcıların temel özelliklerinin karşılaştırılması

Özellik	Sabit Yatak	Akışkan Yatak
Besleme boyutu	<51 mm	<6 mm
Küçük partiküllere uygunluk	Sınırlı	İyi
Büyük partiküllere uygunluk	Çok iyi	İyi
Gaz çıkış sıcaklığı	450-650°C	800-1000°C
Yakıt çeşidi	Düşük kalitede kömürler	Düşük kalitede kömürler ve biyokütle
Oksitleyici ihtiyacı	Düşük	Ayarlanabilir
Buhar ihtiyacı	Yüksek	Ayarlanabilir
Oluşan külün tipi	Kuru	Kuru
Soğuk gaz verimi	%80	%89
İşletme ölçeği	Küçük ölçekli	Orta ölçekli

* Basu,2010:168.

4.4. Dünya’daki Mevcut Gazlaştırma Sistemleri

Dünya’da çok çeşitli reaktörler gazlaştırma işlemi için kullanılmaktadır. Ancak, her birinin kendine özgü tasarım şartları ve kullanım özellikleri bulunmaktadır.

Ticari olarak en çok kullanılan gazlaştırıcılar sabit yataklı, akışkan yataklı ve sürüklemeli yataklı gazlaştırıcılardır. Bu gazlaştırıcılar da tasarımcıları nedeniyle kendi isimleri ile bilinmektedir.

4.4.1. Çok amaçlı gazlaştırıcı (Multi Purpose Gazlaştırıcı -MPG)

Lurgi tarafından geliştirilen gazlaştırıcı sabit yatak kullanılan bir prosestir. Aşağı akışlı sabit yatakta oksijen, hava ya da buhar ile birlikte yakıt beslemesi yapılır ve gazlaştırıcının

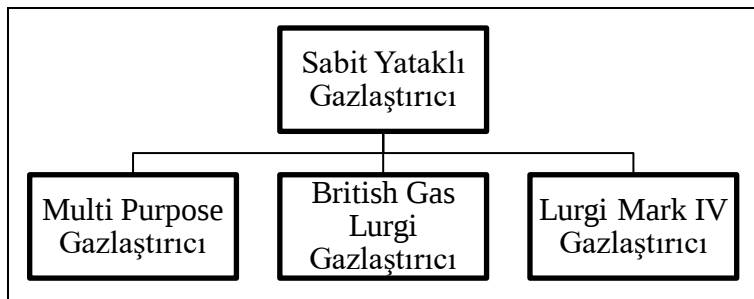
en üstünde yakıcı bölümü bulunur. Petrol koku, bulamaç halindeki kömürler ve atıkların gazlaştırılması için uygundur. 1968'den beri işletmede olan ve Referans Tesis olarak adlandırılan 1 adet tesis bulunmaktadır (Breault, 2010).

4.4.2. British Gas Lurgi gazlaştırıcı

1958-1965 yılları arasında British Gas tarafından geliştirilmiştir. Bilinen Lurgi gazlaştırıcısının cüruflu halidir. Sisteme kuru haldeki yakıt ve gazlaştırıcı olarak oksijen beslemesi yapılmaktadır. Düşük rankteki kömürler, atıktan türetilmiş yakıtlar (RDF), lastikler ve odunsu atıkların gazlaştırılması için uygundur. İlk ticari British Gas Lurgi gazlaştırıcısı 2000-2005 yıllarında Schworze Pumpe'de işletilmiştir (Breault, 2010).

4.4.3. Lurgi Mark IV gazlaştırıcı

Bu gazlaştırıcı hareketli yatak Lurgi gazlaştırıcısının genişletilmiş versiyonudur. Üstten kuru yakıt beslemesi yapılan sistemde basınç kontrollü besleyici bulunmaktadır. Gazlaştırıcı olarak oksijen kullanılmakta ve sistemin en altında kül kuru halde birirmektedir. Dünyada düşük rankli kömürlerin gazlaştırılması için yaygın şekilde kullanılmaktadır. Dünyada aktif işletmede olan 8 adet tesis bulunmaktadır. Bu tesislerde toplam 14 adet gazlaştırıcı yer almakta ve 18600 MWh'lik sentez gazı üretilmektedir (Breault, 2010). Şekil 4.10'da sabit yataklı ticari gazlaştırıcılar özetlenmiştir.



Şekil 4.10. Sabit yataklı ticari gazlaştırıcılar

Sürüklemeli yataklı gazlaştırıcılar gazlaştırmada yoğun şekilde tercih edilen gazlaştırıcılardır. Çok sayıda ticari tesis sürüklemeli yatak gazlaştırıcı kullanmaktadır. Bu tesisler GE Energy, ConocoPhillips E-Gas, Shell, Siemens, PRENFLO ve MHI olarak bilinmektedir.

4.4.4. GE enerji (Chevron Texaco Gazlaştırıcı)

Texaco tarafından geliştirilen sistemde kömür-su karışımı bulamaç halinde sürüklemeli yatağa beslenmektedir. Oksijen akımı ile gazlaştırma yapılmaktadır. Bu sistem bitümlü kömürler, petrol koku ve düşük rankli kömür karışımlarının gazlaştırılması için gayet uygundur. Bu sistemle çalışan 64 adet tesis bulunmaktadır ve 15000 MWh'dan fazla sentez gazı üretimi yapmaktadır (Breault, 2010).

4.4.5. ConocoPhillips E-Gas gazlaştırıcı

DOW Chemicals tarafından geliştirilen sistemde bulamaç halindeki kömür ve oksijen akımı yatağa gönderilerek gazlaştırma gerçekleştirilir. Gazlaştırıcıda iki farklı seviyede kömür besleme bölümü, eriyik kül uzaklaştırma sistemi ve partikül tutma bölümü bulunmaktadır. Kömür besleme bölümlerinden ilk kısımda kömürün %80'i beslenmektedir. Çok çeşitli rankteki kömürler için uygundur. 590 MWh'lik sentez gazı üretimi yapan bir tesis halihazırda işletilmektedir (Breault, 2010).

4.4.6. Shell gazlaştırıcı

Shell gazlaştırıcının geliştirilmesi ve işletilmesi 1974'lere dayanmaktadır. Bu sistemde kömür kırılır ve kurutulur. Daha sonra sisteme kuru halde beslenir. Oksijen ile gazlaştırma yapılır. Gazlaştırıcıda su duvarı bulunmasından dolayı petrol kokundan düşük rankteli kömürlere ve biyokütle kaynaklarına kadar çok çeşitli materyaller gazlaştırılabilir. 26 adet aktif çalışan tesis Shell gazlaştırıcı ile çalışmakta ve 8500 MWh'lik sentez gazı üretimi yapılmaktadır (Breault, 2010).

4.4.7. Siemens gazlaştırıcı

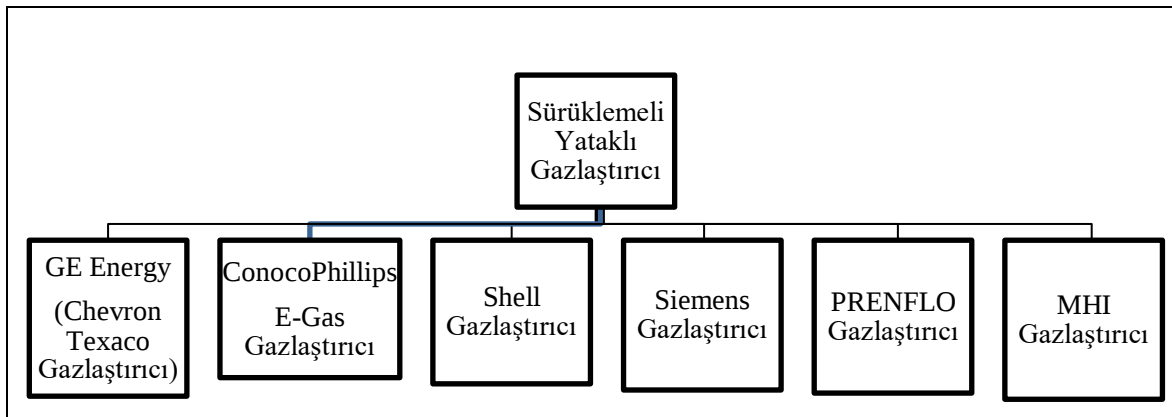
Deutsches Brennstoffinstitut in Freiberg tarafından 1975 yılında düşük rankteki kömürler ve atıklar için geliştirilmiştir. Kömür sisteme kuru halde beslenmekte ve sistem oksijen kullanmaktadır. Gazlaştırıcı üstten ateşlemeli bir reaktördür ve içinde su duvarına sahiptir. Bitümlü kömürler ve düşük rankli kömürler için uygundur. Şuanda işletmede olan ve 787 MWh'lik sentez gazı üreten bir tesis bulunmaktadır (Breault, 2010).

4.4.8. PRENFLO gazlaştırıcı

Bu sistemde basınçlı sürüklemeli yatak kullanılmaktadır. Gazlaştırıcı akışkan buhar ve oksijendir. Kuru yakıt beslemelidir ve gazlaştırıcı içinde membran duvar bulunmaktadır. Sert kömürler, linyitler, antrasit ve rafineri artıkları için son derece uygun bir sistemdir. Almanya Fürstenhausen’de bir adet PRENFLO gazlaştırıcı bulunmaktadır. Ayrıca, İspanya Puertollano’da dünyanın en büyük IGCC tesisinde PRENFLO gazlaştırıcı kullanılmaktadır (Breault, 2010).

4.4.9. Mitsubishi gazlaştırıcı (Mitsubishi Heavy Industries -MHI)

Bu sistemin tasarımı Combustion Engineering tarafından geliştirilen hava beslemeli, cüruflu gazlaştırıcıya dayanmaktadır. Kuru halde besleme yapılan sistemde ve düşük rankteki, yüksek nem içeriğine sahip kömürlerin gazlaştırılması uygundur. 2007 yılında işletmeye alınan ve Japonya Nakoso’da bulunan 1 adet tesis bulunmaktadır. Bu tesiste 250 MWe güç üretimi yapılmaktadır (Breault, 2010).



Şekil 4.11. Sürüklemeli yataklı ticari gazlaştırıcılar

Ticari olarak aktif olan ve akışkan yatak gazlaştırıcı kullanılan sistemler de bulunmaktadır. Bu sistemler KBR Transport Gazlaştırıcı, Great Point Energy- Bluegas, Yüksek Sıcaklıklı Winkler Gazlaştırıcı ve U-Gas Gazlaştırıcı sistemleri olarak bilinmektedir.

4.4.10. KBR taşımali gazlaştırıcı

Kellog, Brown ve Root Transport gazlaştırıcı olarak bilinen sistem gelişmiş, dolaşımli bir akışkan yataktan oluşmaktadır. Sistem KBR, Southern Company ve U. S. Department of

Energy (DOE) tarafından geliştirilmiştir. KBR Transport gazlaştırıcı Mississippi'deki entegre gazlaştırma kombine çevrim prosesinin temelini oluşturmaktadır. Bu tesiste Mississippi linyitleri gazlaştırılmaktadır. Sistemin ana bileşeni dolaşımli akışkan yataktır. Gazlaştırıcı akışkan olarak ya hava ya da oksijen kullanılmaktadır. Yatak tasarımı 1940'ların akışkan katalitik kraking ünitelerinin tasarımına dayanmaktadır. İşletme sıcaklığı 815- 1065°C arasındadır. Yatağın üst kısmında karışım noktası bulunur ve bu noktada öncelikle buhar ile oksijen/hava karıştırılır. Gazlaşan yakıttan geriye kalan partiküller ve sentez gazı yataktan uzaklaşır. Siklon tarafından tutulan toz, kül ve reaksiyona girmemiş partiküller dolaşımli kısımdan yatağa geri beslenir. Kül ise sistemin altından ayrılır. Siklonda katı partiküllerden ayrılan sentez gazı soğutmaya gönderilir. Yatak, refrakter bir malzemeden imal edilmiştir. Gazlaştırıcı yüksek partikül dolaşım hızlarında işletilir, türbülant akım oluşturulur. Gaz-katı etkileşimi en iyi seviyeye getirilmiş olur. Bunun sonucu olarak, yüksek ısı ve kütle transferi hızlarına ulaşılır. KBR Transport gazlaştırıcı düşük rankli, yüksek nem ve kül içeriğine sahip kömürler için uygundur. Sistem hava akımı kullandığında güç üretimi yaparken oksijen kullanımında sıvı yakıt ve kimyasal üretimi gerçekleştirmektedir. Mississippi'deki kurulu tesiste 560 MWe güç üretimi gerçekleştirilmektedir (National Energy Technology Laboratory-KBR, 2020).

4.4.11. Great Point Energy- Bluegas gazlaştırıcı

Sistem katalitik gazlaştırma prosesi ile akışkan yatağın birleştirilmesi sonucu 2005 yılında ticari hale getirilmiştir. Sistemde kömür ya da karbon içerikli maddelerin sentetik doğal gaz (SNG) dönüşümü gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle, sistem "Bluegas" olarak adlandırılmaktadır. Geleneksel kömürden doğal gaz üretim sistemleri ve bunu takip eden su gazı yönlendirme ve metanlaşma reaktörlerinin bulunduğu aşamalar bu sistemde tek bir adımda toplanmıştır. Bu durum sistemin termal verimini yükseltmiştir. Bluegas tesisinde katalitik gazlaştırma ile sentetik doğal gaz üretimi gerçekleştirilmektedir. Kömür ve katalizör karıştırılarak kurutulur ve akışkan yatağa gönderilir. Gazlaştırıcı akışkan olarak buhar kullanılır. Elde edilen sentez gazı soğutucu ve temizleme ünitelerine yollanır. Oluşan sentez gazında CO₂ ve CH₄ bulunmaktadır ancak ağır hidrokarbon molekülleri, katran ya da uçucu maddeler bulunmaz. Kül ve tozdan ayrılan katalizörler ise geri kazanım aşamalarından sonra yatağa geri beslenir. İşletme sıcaklığı 648-704°C arasında ve basınç 34 bar'dır. Great Point Energy tesisleri Massachusetts Somarset'te tasarlanıp işletmeye alınmıştır (National Energy Technology Laboratory- GPE, 2020).

4.4.12. Yüksek sıcaklıklı Winkler gazlaştırıcı (HTW)

HTW gazlaştırıcı dolaşimli akışkan yatak reaktörün kullanıldığı bir sistemdir. Sistemde ya hava ya da oksijen kullanımı söz konusudur. Kuru yakıt beslemesi yapılmakta ve gazlaştırıcı altından kuru kül alınmaktadır. İşletme sıcaklığı 800-900°C'dir ve 25-30 bar gibi basınçlı bir sistemdir. Sistemin avantajı çok çeşitli kömürlerin ve biyokütle kaynaklarının gazlaştırılması için elverişli olmasıdır. Ayrıca, yüksek gaz çıkış sıcaklığı sebebiyle sentez gazında ağır hidrokarbonlar ve katran bulunmamaktadır. Almanya Cologne'de 1978'de Rheinbraun kahverengi kömürleri için ve 1996'da Barrenrath'da sentez gazından metanol üretimi için iki tesis kurulmuştur. HTW gazlaştırıcının IGCC tesislerinde uygulamaları ise Almanya'da ve Çek Cumhuriyeti'nde görülmektedir. Japonya Niihama'da şehir çöplerinin gazlaştırılması için HTW gazlaştırıcı tesisi kurulmuştur (National Energy Technology Laboratory- Winkler, 2020).

4.4.13. U-Gas gazlaştırıcı

Gas Technology Institute tarafından geliştirilen sistem tek aşamalı akışkan yataktan oluşmaktadır. Sistemde düşük ve orta dereceli sentez gazı üretimi yapılmaktadır. Tüm kömür çeşitleri, petrol koku, biyokütle ve endüstriyel atıklar için uygundur. Bu yakıtlar tek başına gazlaştırılabilirdiği gibi karışım halinde de gazlaştırılabilmektedir. Sistemde işletme sıcaklığı 840-1100°C arasındadır ve sentez gazının son bileşiminin istenen özellikte olması için basınç 3-30 bar arasında değiştirilmektedir. Buhar ya da oksijen tercih edilmektedir. Sisteme kuru yakıt beslenmektedir. Yakıttaki karbonun %95'i gazlaşmaktadır. Günümüzde U-Gas teknolojisi hem kömür hem de kömür-biyokütle gazlaştırması için kullanılmaktadır. 2006'da Çin Hai Hua'da kurulmuş sentez gazı üretim tesisi ve 2009'da yine Çin Henan'da kurulmuş sentez gazından metanol üretim tesisi bulunmaktadır (National Energy Technology Laboratory- Ugas, 2020).

4.5. Türkiye'deki Gazlaştırma Çalışmaları

Türkiye'de çeşitli projeler kapsamında kömür ve biyokütle gazlaştırması için Ar-Ge çalışmaları yürütülmektedir. Garp Linyitleri İşletmeleri'ne ait Tunçbilek sahasında sürüklemeli yatağa sahip bir kömür gazlaştırma pilot tesisi kurulmuştur. Tesis 250 kg/saat kapasite ile çalışmaktadır. Sahalardan alınan kömürler gazlaştırılarak elektrik ve metanol

üretimi yapılması için Ar-Ge çalışmaları sürdürülmektedir. Bir başka araştırma alanı ise TKİ Soma Tesisleri'ndedir. TÜBİTAK- KAMAG-1007 kapsamında kömür ve biyokütle karışımları gazlaştırma çalışmaları yapılmaktadır. “Biyokütle ve Kömür Karışımlarından Sıvı Yakıt Üretimi- TRİJEN” adlı projede dolaşimli akışkan yatak gazlaştırıcı kullanılmaktadır. 250 kg/saat kömür ve biyokütle beslemesi yapılarak sentez gazı üretilmektedir. Üretilen sentez gazı uygun katalizörler ile dizel sıvı yakıtı dönüşürmektedir (TKİ- Kömür Teknolojileri,2020).TMMOB’un 2014 yılı Enerji Ekipmanları Yerli Üretimi Durum Değerlendirmesi ve Öneriler Raporu’na göre Türkiye’de pilot gazlaştırma tesisi bulunan yerler Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Türkiye’de pilot gazlaştırma tesisleri

Tesis Kapasitesi	Gazlaştırma Sistemi	Bulunduğu Yer	Yakıt	Durumu
2 MWe	Sabit yatak	Mamak/Ankara	Çöp/Demo	İşletmede
2 MWe	Kabarcıklı akışkan yatak	Zorlu Enerji/Denizli	Kömür	Tasarım aşamasında
1 MWe	Sabit yatak	Kemerburgaz/İstanbul	Çöp/Demo	İşletmede
250 kg/h	Sürüklemeli	Tunçbilek/Kütahya	Kömür	İşletmeye alınma aşamasında
70 kg/h	Sabit yatak	TÜBİTAK/MAM Gebze/Kocaeli	Biyokütle	Deney amaçlı
50 kg/h	Dolaşimli akışkan yatak	TÜBİTAK/MAM Gebze/Kocaeli	Kömür/ Biyokütle	Devreye alınma aşamasında
20 kg/h	Akışkan yatak	Tunçbilek/Kütahya	Kömür	Deneme çalışmaları devam etmekte
6 kg/h	Kabarcıklı akışkan yatak	TÜBİTAK/MAM Gebze/Kocaeli	Biyokütle/ kömür	Deney amaçlı

4.6. Akışkan Yatakların Temel Prensipleri

Akışkan yataklar, düşük kalitedeki kömürlerin ve biyokütlelerin gazlaştırılmasında sıkça tercih edilen gazlaştırıcılarıdır. Düşük kalitedeki kömürlerdeki yüksek kül ve biyokütlelerdeki nem miktarı gazlaştırıcı performansını etkileyen önemli noktalar olmasına rağmen akışkan yataklardaki gazlaştırma verimi oldukça yüksektir. Akışkan yataklardaki gaz-katı etkileşimi de çok iyi düzeydedir. Yakıttaki karbon son derece yüksek oranlarda gaz-katı etkileşimi ile gazlaştırılabilir. Çünkü, akışkan yatakların temel çalışma prensibi katı yakıt partiküllerini ve yatak malzemesini yüksek hızlı gaz akımı ile en iyi şekilde akışkanlaştırarak karıştırmaktır. Bunun için, gazlaştırıcı akışkanın akış hızı diğer yataklardan çok daha yüksek hızlarda ayarlanmaktadır. Gaz hızı arttıkça partiküllerin hareketleri ve yatağın içindeki rejimler değişmektedir.

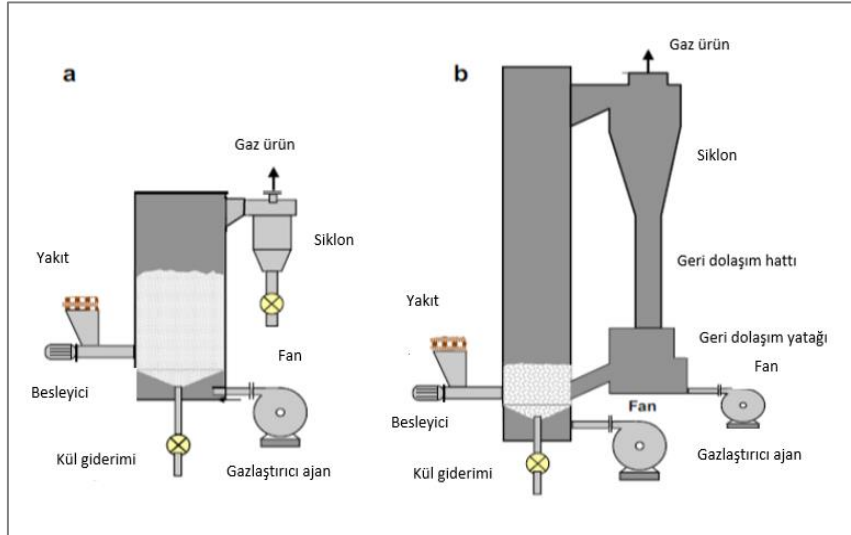
Yatakta istenen rejimin özelliğine göre tasarlanan, isimlendirilen ve en sık tercih edilenleri kabarcıklı ve dolaşimli akışkan yataklardır. Kabarcıklı akışkan yataklardaki hareketlilik kaynayan bir kap gibi görünürken dolaşimli akışkan yataklardaki katı hareketi yatağın üstünden taşan tanelerin hareketleri ile gözlenebilir. Katı hareketinin farklılık göstermesine neden olan temel parametre iki yataktaki gaz hızının farklı olmasıdır.

Akışkan yatakların tasarımındaki en önemli noktalar akışkanlaşmanın sağlanması ile optimum koşullarda çalışan yatak tasarımının yapılmasıdır. Akışkanlaşmanın sağlanması için kullanılan partiküllerin sınıflandırılmasının bilinmesi, minimum akışkanlaşma hızının ve yataktaki basınç düşüşünün hesaplanması gerekir. Bu hidrodinamik hesapların yanı sıra gaz dağıtıcı plaka ve siklon gibi yardımcı ekipmanların da tasarımları yatağın özelliklerine bağlı olarak yapılmalıdır.

Kısım 4.6.1.'de kabarcıklı ve dolaşimli akışkan yatakların özellikleri sunulmuştur. Kısım 4.6.2.'de akışkanlaşma prensibi ve yatak hidrodinamiğine ait temel denklemler açıklanmıştır. Kısım 4.6.3.'te katı partiküllerin sınıflandırılması verilmiş, Kısım 4.6.4.'te ise akışkan yatakların avantajları ve dezavantajları sunulmuştur.

4.6.1. Kabarcıklı ve Sirkülasyonlu Akışkan Yataklar

Akışkan yataklar, kabarcıklı ve dolaşımli akışkan yataklar olmak üzere iki gruba ayrılmıştır. Kabarcıklı akışkan yataklar, gaz hızı minimum akışkanlaşma hızından daha yüksek olup yatağın içinde kabarcık oluşumunun gözlemlendiği sistemlerdir. Kabarcıklar, yatak malzemesinin ve gazın iyice karışmasına yardımcı olarak yatakta yukarı doğru hareket eder ve büyürler. Bu tip yataklara dışardan bakıldığında kaynayan bir tencereyi andırır. Kabarcıklı akışkan yataklarda gaz hızı 1,5-2,5 m/s arasındadır. Dolaşımli akışkan yataklarda gaz hızı kabarcıklı akışkan yatakların hızından daha yüksektir. Gaz hızı 3-5 m/s arasında değişmektedir. Dolaşımli yataklarda gaz hızının yüksek olması sebebi ile, partiküller yataktan dışarı taşınmaktadır. Partikül kaybını önlemek adına bu yatakların çıkışında en az bir siklon ve siklondan yatağa geri bir döngü bulunmaktadır. Yataktan kaçan kül, toz, kalıntılar siklon tarafından tutulur. Kaçan partiküller arasında reaksiyona girmeyen partiküller varsa bunlar yatağa geri beslenerek yatağın verimi yükseltilmiş olur.

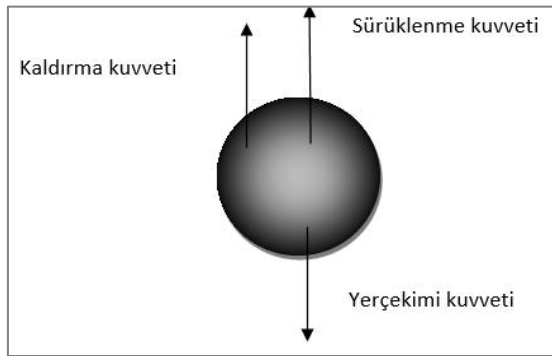


Şekil 4.12. Kabarcıklı (a) ve dolaşımli akışkan yatak (b) (Barea ve Leckner, 2010)

Kabarcıklı yataklarda kullanılan partikül boyutu dolaşımli yataklardaki partikül boyutundan daha büyüktür. Çünkü, kabarcıklı yataklarda gaz hızı düşük olduğundan yakıtın yatakta bulunabilme süresi daha uzundur. Ancak, dolaşımli yataklarda yakıtın içerde kalma süresi kısaldığından reaksiyona girmesi de zorlaşır. Yatak verimini arttırmak adına dolaşımli yataklarda ise daha küçük boyutlu partiküller kullanılır. Dolaşımli akışkan yataklardaki yakıt besleme hızı kabarcıklı akışkan yataklardan daha yüksektir (Barea ve Leckner, 2010; Nayır, 2012).

4.6.2. Akışkanlaşma ve yatak hidrodinamiği

Havada asılı duran tek bir katı partikül ele alınırsa, bu partiküle alttan hiçbir gaz yollanmadığı sürece sadece durduğu yerde yerçekimi kuvveti etki etmektedir. Ancak, partiküle alttan belli bir hızla gaz akışı verildiğinde partikül ağırlığını karşılayabilecek olan gaz hızında kaldırma kuvveti etkisi ile hareket edecek ve ağırlığına eşit derecede kuvvet uygulandığında havada asılı kalacaktır. Gaz hızı daha da arttırıldığında ise partikül yukarı doğru sürüklenme kuvveti ile sürüklenecektir. Bu hareket sayesinde katı partiküller akışkanlaştırılabilmektedir. Şekil 4.13'te tek katı partiküle uygulanan kuvvetler gösterilmiştir.



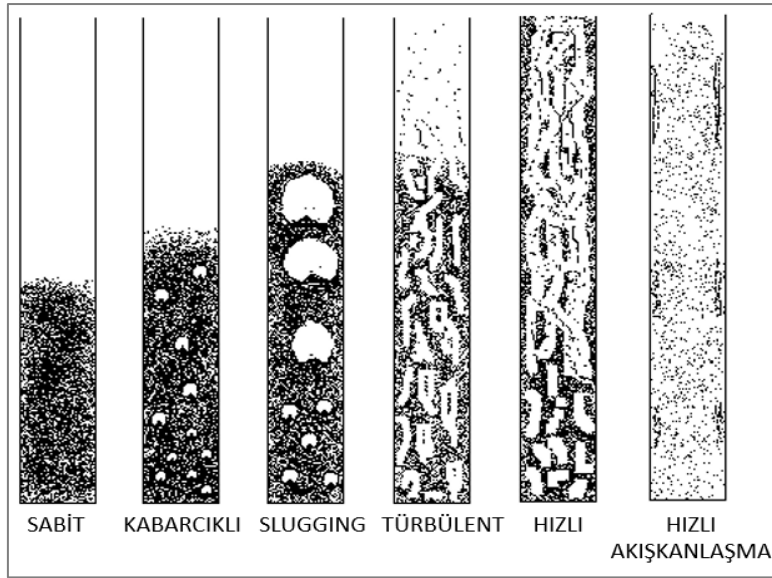
Şekil 4.13. Partiküle etkiyen kuvvetler

Katı partikül dolu bir kolondaki akışkanlaşma birkaç aşamada gerçekleşmektedir. Her bir aşama “akışkanlaşma rejimi” olarak adlandırılmıştır. Katının yoğunluğu, tanecik boyutu ve kolona beslenen akışkanın hızı rejimi etkileyen parametrelerdir.

Akış hızının en düşük seviyede olduğu, kolon içindeki katı partiküllerin sabit kaldığı haldeki davranış “*sabit yatak*” olarak adlandırılır. Sabit yatakta gaz akışı katı partiküller arasından sakin bir şekilde süzülerek geçmektedir ve yatak yüksekliği sabittir. Sadece gaz basıncında düşüş görülür. Gaz hızı biraz arttırıldığında partiküller titremeye ve oldukları yerde küçük hareketlenmeler yapmaya başlar. Gaz hızı arttığında artık partiküller yukarı doğru hareketlenmeye ve kolon içinde sanki havadaymış gibi davranmaya başlar. Yatakta genişleme görülür. Partiküllerin bu şekilde davranabilmesi için gerekli gaz hızı “*minimum akışkanlaşma hızı*”dır. Bu durum yatağın ilk akışkanlaştığı rejimdir.

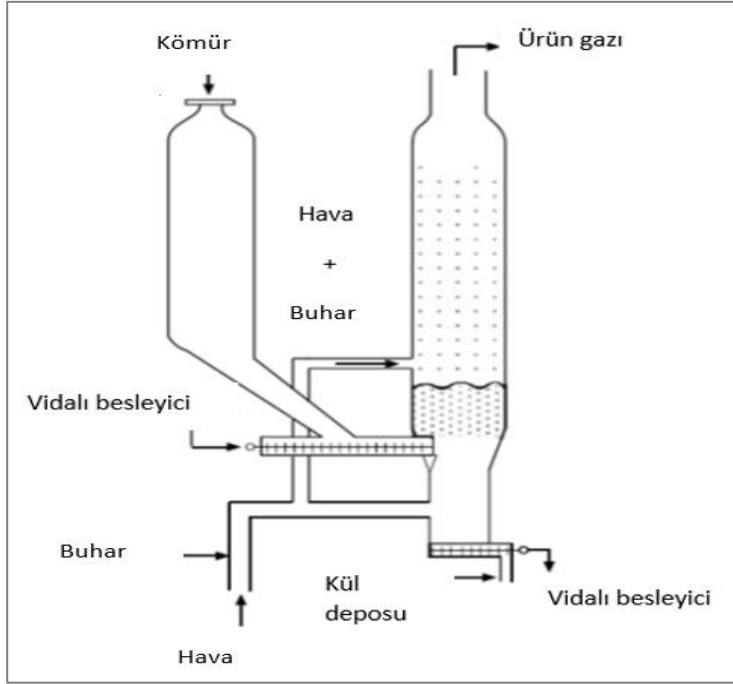
Gaz hızı biraz daha arttırılırsa artık katı partiküller arasından geçerken kabarcıklar oluşturarak geçmeye başlar. Bu davranış “*kabarcıklı akışkan yatak*” olarak bilinir. Bu rejimde yatağın üstündeki serbest bölge hala gözle görülebilmektedir. Kolondaki gaz hızı arttıkça artık partiküller daha çok karışmaya başlar ve oluşan kabarcıklar birbirleri ile birleşerek büyürler. Öyle ki birleşen kabarcıkların çapı kolon çapına eşit olabilir. Bu yatak davranışı “*sluglaşma*”dır.

Sluglaşma sonrasında gaz hızı artarsa artık yatak son derece hareketli bir hale gelir ve tam karışma söz konusudur. Bu haldeki rejim “*türbülanslı akışkanlaşma*”dır ve bundan sonrası “*pnömatik*” rejimdir. Pnömatik rejimde katı partiküller yataktan fırlarcasına yukarı hareket eder ve yataktan taşar (Baysal, 2007- Nayır,2012). Şekil 4.14’te akışkanlaşma rejimleri sunulmuştur.



Şekil 4.14. Akışkanlaşma rejimleri (Baysal,2007)

Tipik bir akışkan yatak sisteminde (Şekil 4.15) gazlaştırmanın ya da yanma işleminin gerçekleştiği kolon ana reaktör kısmıdır. Yatak malzemesinin ya da katalitik bir akışkan yataksa eğer katalizör taneciklerinin akışkanlaştırıldığı kısım da burasıdır. Akışkanlaşma bir gaz yardımıyla yapılır ve gerçekleşmesi istenen reaksiyonlara bağlı olarak kullanılan akışkan hem reaktanttır hem de akışkanlaştırıcı olarak görev alır.



Şekil 4.15. Örnek bir akışkan yatak gazlaştırıcının şematik gösterimi (Basu:2006,5)

Akışkan yataktaki katı partiküllerin akışkanlaşabilmesi için gerekli en düşük hızdaki gaz hızı “minimum akışkanlaşma hızı”dır. Minimum akışkanlaşma hızı (U_{mf}) gazın viskozitesine ve yoğunluğuna, partikülün boyutuna ve gazın Reynold sayısına (Re_{mf}) bağlıdır. Gazın Reynold sayısı Archimedes sayısının (Ar) fonksiyonudur (Kunii ve Levenspiel:1991,68-70).

$$Ar = \frac{\rho_g \cdot dp^3 \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{\mu_g^2} \quad (4.6)$$

$$Re_{mf} = [1135,7 + 0,0408Ar]^{1/2} - 33,7 \quad (4.7)$$

$$U_{mf} = \frac{Re_{mf} \cdot \mu_g}{dp \cdot \rho_g} \quad (4.8)$$

Boş kolon hızı (U_0), yatakta kullanılan gazın minimum akışkanlaşma hızının en az 2 katı olacak şekilde hesaplanan hızdır. Gazlaştırmanın gerektirdiği rejime bağlı olarak minimum akışkanlaşma hızının 6 katına kadar çıkabilmektedir (Kunii ve Levenspiel: 1991,104).

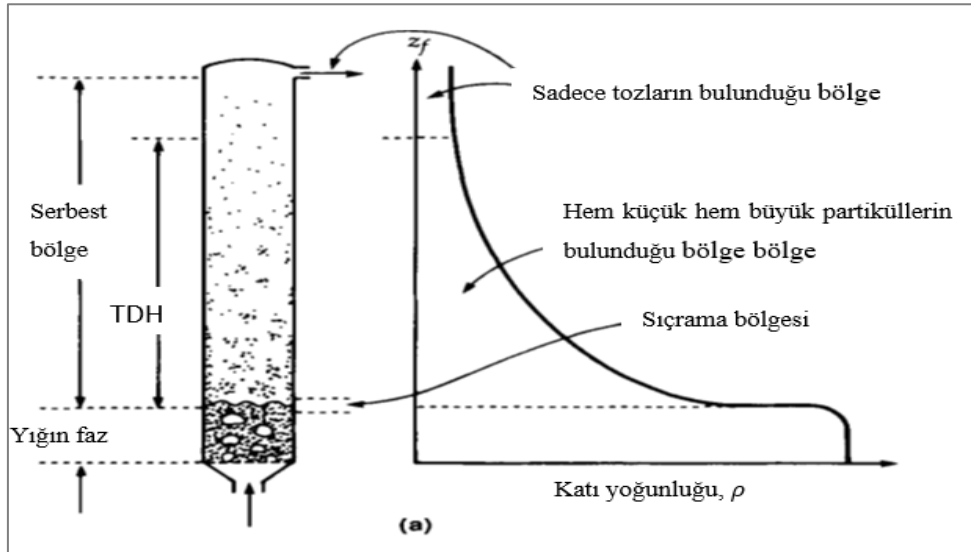
$$U_0 = 2 \times U_{mf} \quad (4.9)$$

Bir partikülün bir akışkan içine bırakıldığındaki hızı “terminal hız (v_t)” olarak adlandırılır. Terminal hız, boyutsuz partikül çapı (d^*) ve boyutsuz gaz hızına (v^*) bağlıdır (Kunii ve Levenspiel:1991,80-82).

$$d^* = d_p \left[\frac{g \rho_g (\rho_p - \rho_g)}{\mu_g^2} \right]^{1/3} \quad (4.10)$$

$$v^* = \left[\frac{18}{(d^*)^2} + \frac{2.335 - 1.744 \phi}{(d^*)^{0.5}} \right]^{-1} \quad (4.11)$$

$$v_t = \frac{v^*}{\left[\frac{\rho_g^2}{g \mu_g (\rho_p - \rho_g)} \right]^{1/3}} \quad (4.12)$$



Şekil 4.16. Akışkan yatak içinde fazların gösterimi (Kunii-Levenspiel,1991:166)

Akışkan yatak içinde iki farklı bölge söz konusudur (Şekil 4.16). Birinci bölge “yığın fazın (dense phase)” yani akışkanlaşması sağlanan partiküllerin yoğunluk olarak daha çok bulunduğu bölgedir. Yatağın üst kısımlarına doğru çıkıldıkça gazın etkisi ile akışkanlaşan partikül miktarı git gide azalmaya başlar ve artık partiküller pek de gözlenmez. Yığın faz ile partiküllerin artık hiç görünmediği bu ara bölge “serbest bölge (lean phase)” olarak adlandırılır. Bu bölgedeki katı partiküllerin yukarı yönlü hareketini kontrol edebilmek için yığın bölge yüksekliğinden sonra yatağın çıkışına kadar olan bölgenin uzunluğunun bilinmesi son derece önemlidir. Çünkü, artan gaz hızlarında serbest bölgeye yükselen katı partiküller yatak çıkışına kadar gelebilir hatta yataktan dışarı taşınabilirler. Yataktan dışarı

partikül taşınımını önleyebilmek için TDH'ın (transport disengaging height) hesaplanması gerekir. TDH hesaplamalarında geliştirilen birçok korelasyon bulunmaktadır. Bunlardan ikisi Fournal ve Amitin'in geliştirdiği bağıntılardır. Verilen bağıntılardan da görülmektedir ki serbest bölgede taşmayı önlemek için gerekli yatak yüksekliği gaz hızına bağlıdır (Kunii-Levenspiel:1991,168-173). Yatak malzemelerinin akışkanlaşacakları ortam (yatak yüksekliği) yatakta yapılacak işleme göre değişir. Akışkan yatakta kurutma ve ısı aktarımı için yatak yüksekliği 0,3 m ile 0,5 arasında tasarlanırken reaktör olarak kullanılacak olan akışkan yataklar ise 1 ila 10 m arasındaki bir yükseklikte tasarlanırlar. Partiküllerin yüksek hızda gaz nedeniyle yatağın üstünde taşınması akışkanlaşmada beklenen doğal bir durumdur ancak artan gaz hızlarında partiküllerin yatağın serbest bölgesinin de en üst kısımlarına taşınması ve hatta yataktan taşmaları hidrodinamik açıdan yatağın verimini azaltır. TDH olarak isimlendirilen bu yatak yüksekliği sisteme konulacak olan siklon ve gerekliyse toz torbalarının tasarımlarını ve verimlerini de etkiler (Cocco ve diğ., 2014).

$$\text{Fournal (TDH)}_f = 1000 \cdot \frac{u_0^2}{g} \quad (4.13)$$

$$\text{Amitin (TDH)}_f = 0,8 \cdot U_0^{1/2} (7,33 - 1,2 \log U_0) \quad (4.14)$$

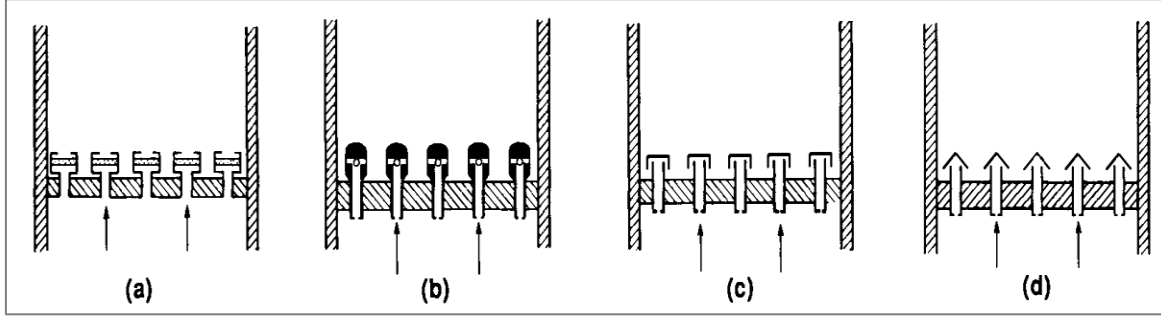
Yataktaki gerekli minimum akışkanlaşma yüksekliği (L_{mf}), yatağın yığın bölgedeki H/D oranına, partikülün boşluk kesri ve çapına, kolondaki katı kütlesi ile kolon çapına bağlıdır. Maksimum yatak yüksekliği ise minimum akışkanlaşma hızı ile boş kolon hızının farkı ve kolon çapı ile değişmektedir.

$$L_{mf} = \frac{W}{Ac(1-\varepsilon_{mf})\rho_p} \quad (4.15)$$

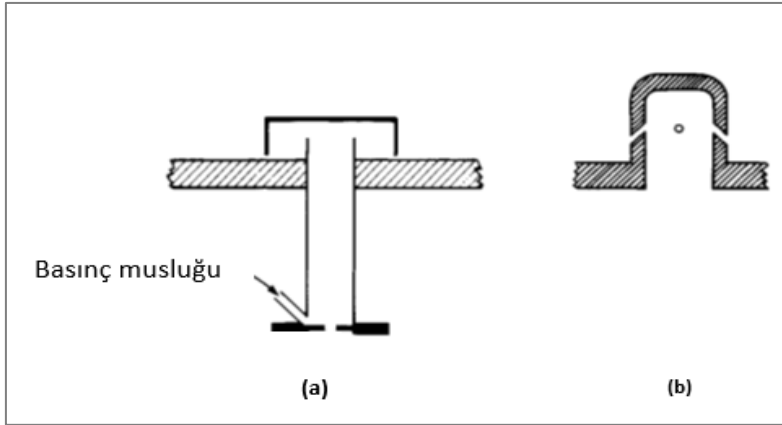
$$L_{\max} = L_{mf} \left[1 + \frac{(U_0 - U_{mf})}{0.35(gd_c)^{0.5}} \right] \quad (4.16)$$

Gaz (hava, buhar ya da ikisinin belli oranlarda karışımı) kolonun altından kompresör yardımı ile belirlenen basınçta gönderilir (Şekil 4.15) ancak kolonda homojen şekilde dağılması gereklidir. Gazın kolonda kanallaşma yapmadan partiküller arasından homojen şekilde geçmesi için kolonun alt kısmında gaz dağıtıcı kullanılır. Akışkan yatak sistemlerinde gaz dağıtıcılar delikli plakalar (Şekil 4.17) ve tuyere tipli dağıtıcılar (Şekil 4.18) olarak iki grupta incelenebilir. Delikli plakalarda, deliklerin boyutları ve plaka

üzerindeki yerleşim düzeni farklılık göstererek kullanıma göre tercih edilir. Tuyere tipli dağıtıcılar da ise ufak borular sisteme girer ve gaz bu borularla içeri beslenir.



Şekil 4.17. Gaz dağıtıcı tipleri: (a) delikli plaka, (b) nozzle tipi, (c) bubble cap, (d) slit nozzle tipi (Kunii-Levenspiel:1991,96)



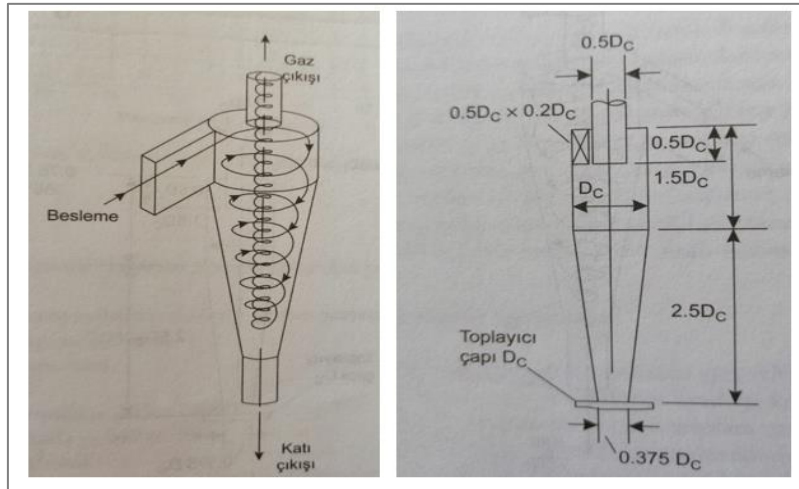
Şekil 4.18. Tuyere tipi gaz dağıtıcıları (a) içeri doğru girişli tuyere, (b) cap tipi tuyere (Kunii-Levenspiel:1991,97)

Delikli plakalardaki deliklerin mesafesi gibi tuyerelerin birbirleri ile olan mesafeleri de önemlidir. Çünkü çok yakın tuyerele kabarcıkların birleşmesine sebep olur bu da kolondaki gaz homojenliğini bozar. Gaz dağıtıcının basınç düşüşü (Eş. 4.17) ve dağıtıcıdan geçen gaz hızı da önemli tasarım parametreleridir. Gaz dağıtıcısının kabul edilebilir basınç düşüşü, yatağın basınç düşüşünün 0,2-0,4 katı olabileceği belirtilmiştir. Dağıtıcıdan geçen gaz, partiküllerin parçalanıp ufalanmasına neden olmamalıdır. U_0 / U_{ort} hız oranının %10'u geçmemesi gerekir (Geldart:1986,67; Kunii ve Levenspiel:1991,202).

$$(-\Delta P)_{dist} = 0,3*(-\Delta P)_{AY} \quad (4.17)$$

Siklon, yataktan kaçan reaksiyona girmemiş partiküller ile kül gibi uçucu, parçalanıp ufalanabilen maddelerin tutulması için kullanılır. Siklonlar, merkezkaç kuvvetinin etkisi altında çalışır. Yataktan ayrılan gaz-katı karışımı akım siklona teğet girerek silindirik yapısından faydalanır ve dönerek aşağı doğru iner. Aşağı doğru inen gazdan katı partiküller merkezkaç kuvveti ile ayrılır ve dibe çöker. Katıdan ayrılan gaz siklonun merkezinden yukarı doğru tekrar hareket eder ve siklondan ayrılır.

Merkezkaç kuvvetinden yararlanabilmek adına siklonlar silindirik olarak tercih edilirler. Siklonun geometrisi, siklonun verimini ve basınç düşüşünü etkiler. Bu nedenle, belirlenen tasarım ölçütleri dikkate alınmalıdır. Siklon tasarımına ait önemli ölçütler ve gaz-katı hareketleri Resim 4.1.'de verilmiştir (Sinnott: 2005,451-52).



Resim 4.1. Siklon tasarım ölçütleri ve siklonda gaz-katı hareketi

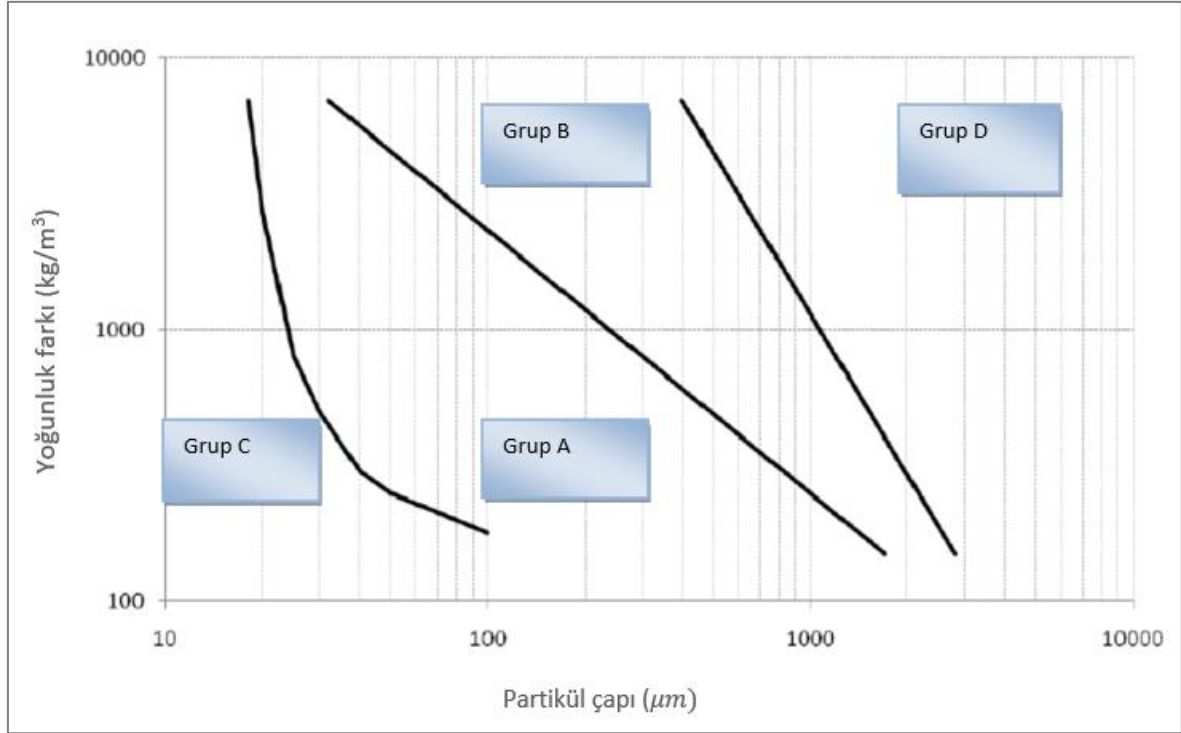
Kül, toz gibi istenmeyen maddeler siklondan boşaltılıp dışarı alınabilirken reaksiyona girmediği belirlenen partiküller yatağa dolaşım adı verilen siklon yatak arasındaki bağlantıdan yatağa geri beslenirler. Bu geri besleme yatağın verimini de yükseltici etki yapar. Gaz hızının ve yataktan kaçan partikülün çok olduğu sistemlerde gerekli durumda ikinci ve üçüncü siklon da yatağa bağlanabilir (Baysal, 2007; Cocco ve diğ., 2014).

4.6.3. Geldart partikül sınıflandırması

Yatakta akışkanlaşma durumu gazın hızına bağlı olduğu gibi akışkanlaştırılacak katı partikülün özelliklerine de son derece bağlıdır. Her partikül aynı akışkanlaşma hareketini göstermez. Bu nedenle partikülün yoğunluğu ve çapı önemlidir. Yatakta kullanılacak olan

katı partikülün ne tip özellikler gösterdiğini bilmek akışkanlaşmanın daha iyi koşullara yükselmesini sağlarken yataktaki ısı-kütle transferini optimum duruma getirmektedir. Katı partiküllerin sınıflandırılması Geldart tarafından yapılmış olup Şekil 4.19'daki gibi ifade edilmiştir. Geldart sınıflandırması kullanımı en çok tercih edilen partikül sınıflandırmasıdır. Bu sınıflandırmada katı partiküller A, B, C ve D olmak üzere 4 gruba ayrılmıştır. Partikül boyutu küçükten büyüğe doğru: Grup C < Grup A < Grup B < Grup D olarak ifade edilebilir.

Grup C partikülleri, çok küçük ve hafif partiküllerdir. Partikül çapı boyutları 10-100 μm arasındadır. Nişasta ve un tanecikleri bu grubun partikül özelliklerini gösterir. Partiküller çok küçük ve birbirlerine neredeyse yapışık gibi olduklarından bu tipteki malzemeleri akışkanlaştırmak zordur. Yatak genleşmeleri düşük kalır. Grup A partikülleri, boyutları 100-1000 μm arasında olan ve kolay akışkanlaştırılabilen partiküllerdir. Bu tip partiküller kullanıldığında akışkanlaşma rejimi düzgün davranır ve gaz hızının çok yüksek olmasına gerek yoktur. Yüksek gaz hızlarında ise yataкта oluşan kabarcık boyutları kontrol altında tutulabilir. FCC katalizörü Grup A partiküllerine örnek gösterilebilir. Grup B partikülleri çapı 40- 500 μm arasında tanımlanmıştır. Bu gruptaki partiküller yataкта kullanıldığında çok iyi akışkanlaşırlar. Yataкта oluşan kabarcıklar ise son derece hareketli olduklarından çok iyi karışım söz konusu olur, boyutları yataкта yükseldikçe büyür. Kum tanecikleri Grup B için verilebilecek en iyi örneklerdendir. Son olarak Grup D partikülleri boyutları çok büyük ve yoğun taneciklerden oluşmaktadır. Yatağın alt kısımlarında bu tanecikleri akışkanlaştırmak çok zordur. Yataкта patlayan kabarcıkların oluşmasına ve kanallaşmaya neden olur. Yataкта fışırma gibi davranışın görülmesine yol açar. Çeşitli metal mineralleri, kahve tanecikleri bu gruba örnek verilebilir (Kunii ve Levenspiel:1991,77).



Şekil 4.19. Geldart'a göre partikül sınıflandırması (Rovero ve diğ., 2012)

4.6.4. Akışkan yatakların avantajları ve dezavantajları

Kunii-Levenspiel:1991'e göre akışkan yatakların avantajları:

- Katı partiküllerin düzenli ve akışkan halde akışı sürekli otomatik kontrollü işlemlere kolaylık verir.
- Katıların hızlı karışması sonucu reaktör boyunca isothermal koşullar oluşur. Bu sebeple işlem kolayca kontrol edilebilir.
- Tüm reaktörde tam karışmış durum söz konusudur ki hızlı sıcaklık yükselmesini önler, işletme şartlarındaki ani değişiklikleri yavaşlatır, ekzotermik reaksiyonların kontrolünde geniş güvenli bir çalışma alanı sağlar.
- İki akışkan yatak arasında katı sirkülasyonu sayesinde büyük reaktörlerde çok miktarda ısı üretmek mümkündür.
- Büyük ölçekli işletmeler için uygundur.
- Katı partiküller ve gaz arasındaki ısı ve kütle transferi etkileşimi yüksektir.
- Akışkan yatak ile yatağa daldırılmış nesne arasındaki ısı transferi yüksektir. Bu nedenle, akışkan yatak içindeki ısı değiştiriciler daha küçük yüzey alanına sahiptir.

Akışkan yatakların dezavatajları:

- Partiküllerin yatakta hızlı karışmaları, partiküllerin reaktördeki kalış sürelerinin düzensiz olmasına yol açar.
- Kolay ufalanabilir katılar pulverize hale gelir ve gazla birlikte sürüklenerek reaktörden çıkabilir.
- Boruların ve reaktörün partiküller tarafından aşındırılması ciddi sorun yaratabilir.
- Katalitik olmayan işlemlerde yüksek sıcaklıkta çalışmak katı partiküllerin erimesine ve sinterleşmesine yol açabilir. Bu durum, işletme sıcaklığının düşürülmesine yol açar.

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Çeşitli kömür türleri ve biyokütle kaynaklarının hem tek başlarına hem de birlikte gazlaştırması bugüne kadar önemli bir araştırma konusu olmuştur. Biyokütle ve kömür gazlaştırmasında üretilen sentez gazının özelliklerini belirleyen işletme koşullarının, kullanılan yakıtın karbon, kül ve alkali metal içeriklerinin, gazlaştırıcı akışkan türünün-akış hızının ve miktarının, tasarlanan gazlaştırıcı tipinin etkisi vb. gibi birçok parametre yapılan çalışmalarda incelenmiştir. Gazlaştırma üzerinde etkili olan parametrelere toplu bir bakış sağlayan Ramos (2018) ve Mallick'in (2017) çalışmaları gazlaştırmaya ön bir bakış olması açısından sunulmuştur.

Ramos ve diğ., biyokütle, enerji kaynağı olarak yakıt üretimine ve elektrik enerjisine katkıda bulunabilecek çevreye duyarlı ve çok daha az CO₂ salınımı yapan yenilenebilir bir kaynaktır. Birlikte gazlaştırma, termal dönüşüm teknikleri içinde katı ve yenilenemeyen kaynakların değerlendirilmesinde önemli bir potansiyele sahiptir. Bu nedenle, yenilenemeyen kaynakların değerlendirilmesi desteklenmiş ve enerjiye katkıda bulunabilecek yönleri sunulmuştur. Biyokütle ve atıkların birlikte gazlaştırılması karmaşık yapıya sahip bir prosestir. Gazlaştırma, işletme parametrelerine (basınç, sıcaklık, yatak materyali, partikül boyutu, residence time, sinerji), yakıtın fizikokimyasal özelliklerine (nem, kül, katran, uçucu madde vb.) ve ekipman özelliklerine bağlıdır. Biyokütle ve atık kaynaklarının birlikte gazlaştırılması sonucu açığa çıkan sera gazı miktarı kaynakların tek başına gazlaştırılması sonucu açığa çıkan sera gazı miktarından daha düşük olmaktadır. Biyokütle ve atık arasındaki gazlaştırma sinerjisi olarak adlandırılan uyum ise ürün gazının kalitesini ve verimini etkilemektedir. Sinerji için gerekli olan parametrelerden besleme oranının etkisi söz konusudur ki bu durum, piroliz sırasındaki atıktan biyokütle kaynağına olan hidrojen molekül transferi ile açıklanmaktadır. Ayrıca, deneysel parametreler değerlendirildiğinde ekipman düzeyinde biyokütle ve atık gazlaştırmasında en uygun reaktörün akışkan yatak olduğu belirtilmiştir (Ramos ve diğ., 2018).

Mallick ve diğ., çeşitli kömür ve biyokütle tiplerinin birlikte gazlaştırmadaki davranışı tartışılmış ve bu alanda yapılan çalışmalar derlenmiştir. Birlikte gazlaştırma işleminin temel düşüncesi, kömür ve biyokütlelerin tek başlarına gazlaştırılmalarından çok birlikte gazlaştırılırken aralarındaki etkileşimin belirlenmesidir. Birlikte gazlaştırmada, kömürün gazlaşması biyokütledeki kül içeriği tarafından iyileştirilmektedir. Çünkü, biyokütlelerdeki

alkali ve toprak alkali metal içeriği katalizör gibi davranır. Bu alanda yapılan çalışmaların çoğu termogravimetrik analiz ile değerlendirilmiştir. Kömür ve biyokütle arasındaki sinerji aslında gazlaşma kinetiğindeki aktivasyon enerjisidir. Birlikte gazlaştırmadaki temel faktörler sıcaklık, ısıtma hızı ve kömür-biyokütle besleme oranıdır. Kömürdeki alumina ve silika içeriği alkali metallerin katalitik davranışını alüminasilikat oluşumu ile engellemektedir. Ayrıca, çok yüksek sıcaklıklar da kömür-biyokütle arasındaki etkileşimi olumsuz etkilemektedir. Ancak, optimum koşuldaki besleme oranı maksimum sinerji ile sonuçlanmaktadır. Biyokütlerdeki uçucu madde miktarı nedeniyle, kömür-biyokütle karışımlarının gaz ürünü kömürün tek başına gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünün H_2 ve hafif hidrokarbonlar içeriği daha yüksektir. Yüksek sıcaklıktaki gazlaştırma, tar içeriğinin bozunmasına yol açar. Bunların yanı sıra, birlikte gazlaştırma prosesleri sera gazları salınımını azaltmaya yardımcı olacaktır (Mallick ve diğ., 2017).

Kömür, biyokütle ve çeşitli plastik atıkların birlikte gazlaştırma deneylerinin yapıldığı çalışmalarda sıcaklığın, yakıt karışımındaki biyokütle-atık oranının, gazlaştırıcı akışkanın çeşidinin ve hızının sentez gazı üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Ayrıca, kullanılan malzemelerin birlikte gazlaşabilme davranışları (sinerjileri) sunulan çalışmalarda değerlendirilmiştir.

Skoulou ve diğ., yapılan çalışmada pirinin hava ile gazlaştırılmasında hidrojen zengin ürün gazı elde edilmesi amaçlanmıştır. Bunun için kabarcıklı akışkan yatak kullanılmıştır. Reaktör sıcaklığı 750- 850°C ve hava oranı 0,2-0,4 arasındadır. Yatak malzemesi olarak olivin kullanılmıştır. Sıcaklığın ve hava oranının en önemli gazlaştırmayı etkileyici parametreler olduğunu belirtmişlerdir. Üretilen gazdaki H_2 konsantrasyonunu maksimum hale getiren koşulların 750°C ve hava oranı 0,2 olduğu belirtilmiştir. Bu durumun nedenleri olarak; düşük sıcaklıktaki pirolitik davranışlar, yüksek reaktiviteye sahip biyokütle charı, biyokütlerde yüksek uçucu madde miktarı ve pirinadaki yüksek alkali metal içeriğinin katalitik etkisi belirtilmiştir. Ayrıca, akışkan yatağın pirolitik davranışı da açıklanmıştır. Hava oranı 0 iken ve $T > 600^\circ\text{C}$ olduğunda hidrokarbonların parçalanması ile gaz ürün miktarı ve H_2 konsantrasyonu artış göstermektedir (Skoulou, Koufodimos, Samaras, Zabaniotou, 2008).

Almeida ve diğ., yapılan çalışmada zeytin posasının gazlaştırılmasında sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Gazlaştırma 54 mm çapında 800 mm uzunluktaki paslanmaz çelikten

yapılmış kesikli beslemeli akışkan yatakta yapılmıştır. Yatak malzemesi 250-500 μm boyut aralığında kumdur. Gazlaştırıcı akışkan havadır ve sabit akış hızında 0,25 kg/h olarak belirlenmiştir. Gazlaştırıcı sıcaklık aralığı 700-900°C'dir. Çalışmada, sıcaklığın artması ile üretilen sentez gazındaki H_2 konsantrasyonu da artmıştır. En iyi sonuçlar 885 °C'de %74,7 ile karbon dönüşümünde ve %54,1 ile soğuk gaz veriminde kaydedilmiştir. Sonuç olarak, zeytin posasının gazlaştırma için uygun bir hammadde olduğu belirtilmiştir (Almeida, Neto, Pereira, Ribeiro, Pilao, 2019).

Andre ve diğ. yaptıkları çalışmada Puertollano kömürü ve zeytin küspesini birlikte gazlaştırarak gaz üretimini, kompozisyonundaki bileşenleri ve enerji içeriğini arttırmayı amaçlamışlardır. Gazlaştırma akışkan yatakta gerçekleştirilmiştir. Gazlaştırıcı akışkan belirli oranlardaki buhar/hava karışımıdır. Silika kum yatak malzemesi olarak kullanılmıştır. Sıcaklık 730- 900°C'dir. Tar ve hidrokarbon oluşumunu azaltmak amacıyla yatak malzemesinin %25'i kadar dolomit kullanılmıştır. Kömürün ve zeytin küspesinin karışım etkisine bakıldığında, %60 kömür ve %40 küspe içeren karışımın gazlaştırılmasında sıcaklık 770°C'den 890 °C'ye yükseltilmiş ve sonucunda H_2 konsantrasyonu %45 artmıştır. Bunun yanı sıra CH_4 konsantrasyonu yaklaşık %30, hidrokarbon konsantrasyonu %55 azalmıştır. Artan sıcaklığın etkisi ile katı partikül ve tar oluşumunun azaldığı gözlenmiştir. Bu durum gaz temizleme işlemine daha az maliyetin gerekeceğini göstermiştir. Ayrıca, yakıtın içindeki zeytin küspesi miktarı arttıkça CH_4 ve hidrokarbon miktarı da artmıştır. Ancak, H_2 konsantrasyonu düşmüştür. Hidrokarbon miktarı artan gazda ise gaz verimi artış göstermiştir (André ve diğ., 2005).

Velez ve diğ., akışkan yatakta Kolombiya kömürü ile üç farklı biyokütle kaynağını hava-su buharı karışımı kullanarak gazlaştırmıştır. Akışkan yatak 22 cm çapında, 4 m uzunluğunda paslanmaz çelik kolonda atmosferik şartlarda yapılmıştır. Biyokütle kaynağı olarak talaş, pirinç ve kahve kapçıkları kullanılmıştır. Kömür-biyokütle karışımları %6 ve %15 olacak şekilde ayarlanmıştır. Buhar/yakıt oranı 0,1-0,8 kg/kg arasında ve hava/yakıt oranı 2-3 kg/kg olarak ayarlanmıştır. Gazlaştırmada hava/yakıt oranı sabit tutularak buhar/yakıt oranının gazlaştırmaya etkisini incelemişlerdir. Buhar/yakıt oranı arttıkça üretilen sentez gazındaki H_2 miktarı da artmıştır. Buhar miktarı arttıkça su gazı reaksiyonu hızlanıp H_2 ve CO üretirken, su gazı yönlendirme reaksiyonu da gerçekleştiğinden CO miktarını düşürüp H_2 üretimine katkı sağlamıştır. Kahve ve pirinç kapçıklarından elde edilen gazın verimi beslemedeki biyokütle miktarı arttıkça azalmıştır. Ancak, talaşın

gazlaştırılmasında %6'lık karışımla %15'lik karışımdan elde edilen gazın verimi neredeyse aynı kalmıştır. Gazlaştırma sıcaklık aralığı 770-950°C olarak belirlenmiştir. Sıcaklık artışı ile kahve kapçıkları ve talaşın gazlaştırılmasından elde edilen sentez gazındaki H₂ miktarı artış göstermiş ancak pirinç kapçıklarında H₂ miktarı düşmüştür. En iyi sonuçlar 820°C'de elde edilmiştir. Her üç biyokütlenin de kömürle birlikte gazlaştırılabileceği ve H₂ içeriği yüksek sentez gazı üretimi yapılabileceği belirtilmiştir (Vélez, Chejne, Valdez, Emery, Londono, 2009).

Hofbauer ve diğ., çalışmalarında akışkan yatak gazlaştırma sisteminde biyokütleden hidrojen zengin gaz üretimini amaçlamışlardır. Bu amaçla kullanılan sistem Hızlı İç Dolaşimli Akışkan Yatak (FICFB) olarak belirtilmiştir. Yüksek H₂ konsantrasyonu istendiği için buhar/yakıt oranı 0,5 ile 1 arasındadır. Yatağın gazlaştırma bölgesinde su buharı kullanılmıştır ve 500°C'nin üzerine ısıtılmıştır. Gazlaştırıcıdan çıkan gaz temizlenmiş ve iki adet shift reaktöründen geçirilip H₂ konsantrasyonu artırılarak yakıt hücresinde kullanıma hazır hale getirilmiştir. Çalışma iki aşama olarak bölünmüştür. Birinci aşamada gazlaştırmayı etkileyen sıcaklık, buhar/yakıt oranı ve diğer parametreler incelenirken ikinci aşamada katalizörler test edilmiştir. Çalışmada biyokütle olarak ağaç kabuğu ve atıkları ile yatak malzemesi olarak kum kullanılmıştır. Gazlaştırma sıcaklığı 700-850°C arasındadır. Yapılan çalışmada, sıcaklığın artması ile birlikte üretilen gazdaki H₂ konsantrasyonu da artmaktadır. Optimum sıcaklık 800°C olarak verilmiştir. Ayrıca, buhar/yakıt oranı arttıkça gazın verimi artmış tar içeriği düşüş göstermiştir (Hofbauer, Rauch, Foscolo, Matera, 2000).

Fermoso ve diğ., çalışmanın amacı bitümlü kömürün gazlaştırılmasında sıcaklık, basınç, gazlaştırıcı akışkanın bileşimi gibi parametrelerin etkisinin incelenmesidir. Petrol koku ve biyokütlenin de kömürle birlikte gazlaştırmaya etkisi yine bu çalışmada incelenmiştir. Biyokütle olarak badem kabuğu, zeytin çekirdeği ve okaliptüs kullanılmıştır. 13 mm çapta 305 mm yükseklikteki paslanmaz çelik tüpten yapılmış reaktörde delikli plaka gaz dağıtımı için kullanılmıştır. 850-1000°C arasında yatak sıcaklığı belirlenmiştir. Buhar- oksijen karışımı gazlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Basınç 0,5- 2 MPa arasındadır. Kömürün tek başına gazlaştırılmasında yatak basıncı atmosferik koşullardadır. Çalışmada sıcaklığın artması ile H₂ ve CO konsantrasyonları da artış göstermiştir. Ancak, karbonun oksidasyon reaksiyonları karbonun gazlaşma reaksiyonlarından daha etkili olduğu için CO₂ konsantrasyonunda daha etkili bir artış olmuştur. Daha da artan sıcaklıklarda Boudouard

reaksiyonu etkisi artmıştır. Bu etki ile CO artmış H_2/CO oranı azalmıştır. Bunun yanı sıra, sıcaklıktaki artış ile karbon dönüşümü artmıştır. Bu durum gaz verimini dolayısıyla soğuk gaz verimini de olumlu etkilemiştir. Kömür + petrol kokunun gazlaştırılması sonucu H_2 ve CO miktarına olumlu bir katkı söz konusudur. Bu iki malzemenin birlikte pozitif bir gazlaşma davranışı bulunmaktadır. Kömürün biyokütleler ile %10'a kadar olan karışımlarının birlikte gazlaştırılmasında H_2 üretimi artmıştır. Kömür ve petrol kokuna biyokütle eklenmesi sonucu gazlaştırmadaki H_2 konsantrasyonunda bir değişim gözlenmemiştir (Fermoso ve diğ., 2009).

Pan ve diğ., çalışmada düşük rankteki Sabero ve siyah kömür çeşitlerinin biyokütle kaynağı olan çam artıkları ile birlikte gazlaştırılması incelenmiştir. Gazlaştırma sürekli beslemeli akışkan yatakta hava-buhar karışımı kullanarak yapılmıştır. Gazlaştırma sıcaklığı 800-1050°C arasındadır. Çalışma sonucunda, çam artıkları ile kömürün birlikte gazlaştırılmasında üretilen gazın kalorifik değeri yükselmiştir. Çam artıkları ve kömür birlikte gazlaşabilme yetisi göstermiştir. Siyah kömür için karışıma %25, Sabero kömürü için %40 çam atığı eklenmesi gazlaştırmadaki en olumlu sonuçları vermiştir (Pan, Velo, Roca, Manyà, Puigjaner, 2000).

Pinto ve diğ., yaptıkları çalışmada Puertollano ve Colombian kömürleri ile RDF, çam, zeytin küspesi ve polietilenden oluşan belirli oranlardaki karışımları akışkan yatakta buhar-hava karışımı ile gazlaştırmışlardır. Akışkan yatakta üretilen gaz daha sonra iki adet sabit yataktan geçirilerek istenmeyen gazların giderilmesi ve H_2 içeriğinin arttırılması amaçlanmıştır. Birinci sabit yatakta dolomit H_2S , klorlu bileşikler ve tarı azaltmak için kullanılmıştır. İkinci sabit yatakta ise yine tarı giderimini arttırmak amacıyla Ni katalizör kullanılmıştır. Her iki sabit yatak da 850°C'de işletilmiştir (Pinto ve diğ., 2009).

Akışkan yatakta:

- Puertollano ve Colombian kömürleri polietilen ve biyokütleler ile birlikte gazlaştırıldığında hidrokarbon ve CH_4 oluşumunda ciddi artış gözlenirken H_2 üretiminde ise düşüş gözlenmiştir.
- Üretilen hidrokarbon miktarları çam < zeytin küspesi < polietilen (yakıt karışımında her biri %10'luk) olarak belirlenmiştir.

- En yüksek CH₄ içeriği (%9-14 arasında) kömür ile PE'in birlikte gazlaştırılması sonucu elde edilmiştir.

Birinci dolomitli sabit yatakta:

Akışkan yataktan alınan gaz, dolomit bulunan sabit yataktan geçtikten sonra gaz analizleri yapılmıştır. Hidrokarbon ve CH₄ içeriği yüksek olan gazın dolomitli yatakta indirgenmesi sonucu CH₄ ve hidrokarbon içeriğinde azalma meydana geldiği belirtilmiştir. Hidrokarbon ve CH₄'ın indirgenmesinde kraking, buharla ve kuru reformlanma reaksiyonlarının (Eşitlik 5.1, 5.2, 5.3) gerçekleşmiş olabileceği belirtilmiştir. Bu reaksiyonlar ile hidrokarbon ve CH₄ konsantrasyonları düşerken H₂ konsantrasyonu artmıştır (Pinto ve diğ.,2009).



- Hidrokarbon miktarı biyokütle karışımlarında %80-90'dan %1'den daha düşük konsantrasyonlara ve PE karışımları için %5,2'ye düşmüştür.
- CH₄, gaz bileşiminde beslemede %9-14 arasında iken dolomitli birinci sabit yataktan geçtikten sonra %9-7 arasında ölçülmüştür.

Çam-kömür karışımının gazlaşması sonucu oluşan gaz, CO konsantrasyonu en yüksek olan ürün gazıdır. Bu gaz dolomitli sabit yataktan geçirildiğinde CO miktarında azalma ve CO₂ miktarında artış olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, H₂ konsantrasyonunda da artış vardır. Bu durumda dolomitli sabit yatakta su gazı yönlendirme reaksiyonunun da gerçekleşmiş olabileceğini belirtmişlerdir. Yatak sıcaklığının da bu durumu destekleyen bir faktör olduğunu vurgulamışlardır (Pinto ve diğ.,2009).

İkinci Ni katalizörlü sabit yatakta:

Bu yataktan çıkan gazın analiz sonuçlarında hidrokarbona rastlanmamış, CH₄ konsantrasyonunun da ise büyük bir düşüş gözlenmiştir. Metanın buhar ve kuru reformlanma reaksiyonlarının gerçekleştiği ve H₂ konsantrasyonunun arttığı belirtilmiştir. Su gazı

yönlendirme reaksiyonunun sıcaklık, katalizör varlığı ve gazda bulunan buhar sayesinde desteklendiği ve reaksiyonun gerçekleşmesinin muhtemel hale geldiği söylenmiştir. CO konsantrasyonu azalırken CO₂ konsantrasyonu artmıştır (Pinto ve diğ.,2009).

Kömürün ve biyokütlenin birlikte gazlaştırılmasında, biyokütlerde bulunan alkali ve toprak alkali metallerin ve de kömür külünde bulunan alüminyum-silisyum minerallerinin varlığı pozitif ya da negatif katalitik etkiler gösterebilmektedir. Birlikte gazlaştırma çalışmalarında katalitik etkiler ve nedenleri çeşitli çalışmalarda sunulmuştur.

Masnadi ve diğ., yapılan çalışmada biyokütle- fosil yakıt gazlaştırılması çalışılmıştır. Biyokütle kaynağı olarak dallı darı ve talaş, fosil yakıt olarak kömür ve akışkan kok birlikte CO₂ varlığında termogravimetrik yöntem ile gazlaştırılmıştır. Gazlaşma 750-800-900°C'ler yürütülmüş ve yakıt charları piroliz ile elde edilmiştir. Kömürün ve dallı darının birlikte gazlaştırılmasında %25, %50 ve %75 biyokütle/kömür karışımları ve ayrıca %50 biyokütle külü ile karıştırılmış kömür karışımı gazlaştırılmıştır. Dallı darının tek başına gazlaştırılması (300 dk) kömürün aynı koşullar altındaki gazlaştırılmasından (600 dk) daha hızlıdır. Bu durum, dallı darının yapısındaki gözeneklerin daha çok olmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü, CO₂ gözeneklere daha homojen şekilde dağılabilmektedir. Bu durum kömür için tam tersidir. Kömür yapısı gereği CO₂ dağılımı daha yüksek dirençle karşılaşmaktadır. %25 ve %50 dallı darı eklenmiş olan kömür-biyokütle karışımında karbon dönüşümü %100'lük kömürün karbon dönüşümünden daha fazla olmuştur. Ancak, %75'lik dallı darı eklenen karışımın dönüşümü hem biyokütlenin hem de kömürün tek gazlaştırılmasındaki dönüşümlerden daha düşük olduğu belirtilmiştir. Dallı darının kullanıldığı bir başka deneyde ise dallı darı külü ile kömür %50 oranında karıştırılmıştır. Bu karışımın gazlaşma hızı büyük oranda desteklenmiştir. Bu durumun alkali-karbon ilişkisinin kurulmuş olmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir. Karışım içeriğine bakıldığında yüksek oranda alkali metallerden olan K olduğu belirtilmiştir. Dallı darı külü ile kömür birlikte gazlaştırıldığında pozitif katalitik etki göstermiştir. Ayrıca, kömür külündeki mineral maddelerin de biyokütlerdeki alkali metaller ile reaksiyona girerek alüminasilikat bileşikleri nedeniyle gazlaştırmayı inhibe ettiği ifade edilmiştir. Akışkan kok ile dallı darının birlikte gazlaştırılmasında yine biyokütle pozitif katalitik etki göstererek akışkan kokun düşük reaktivitesini arttırmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında ise yıkanmış kömür ile dallı darı birlikte gazlaştırılmıştır. Kömür, beş farklı çözelti ile yıkanmıştır. Yıkamada distile su, seyreltilmiş hidroklorik asit, seyreltilmiş asetik asit,

seyreltilmiş nitrik asit ve seyreltilmiş sülfirik asit kullanılmıştır. Kömürdeki minerallerin yıkama sonucu uzaklaşması kömürdeki toplam yüzey alanını arttırmıştır. Gözeneklerde açılma sonucu gazlaştırıcı akışkanın yakıta daha çok nüfuz etmesi sağlanmış ve bu da reaktivitenin artmasına neden olmuştur. Yıkama sonucunda kömürdeki mineral madde miktarı azalırken biyokütle-kömür karışımının K/Al K/Si oranı artmıştır. Bu da potasyumun pozitif katalitik etki göstermesini sağlamıştır. Eğer ki gazlaştırmada K/Al oranının 1'den büyük olması sağlanırsa potasyumun önemli şekilde katalitik özellik göstermesinin beklendiği ifade edilmiştir (Masnadi, Grace, Bi, Li, Ellis, 2015).

Nemanova ve diğ., çalışmada petrol koku ve biyokütlenin kabarcıklı akışkan yatakta ve termogravimetrik analiz ile birlikte gazlaştırılması gerçekleştirilmiştir. Biyokütle olarak çam pelletleri kullanılmıştır. Çalışma sıcaklığı 800-900°C ve gazlaştırıcı akışkan oksijendir. Yakıt karışımları 0/100, 20/80 ve 50/50 (kok/biyokütle) olarak hazırlanmıştır. En düşük toplam dönüşüm 50/50 orandaki karışımdan elde edilmiştir. 20/80 oranındaki karışımda %85,2 dönüşüm elde edilmiş ve sıcaklığın 900°C'ye yükseltilmesi ile dönüşüm %89,6 olmuştur. Sıcaklık ve oksijen miktarının arttırılması ile tar içeriğinde düşüş görülmüştür. Tar miktarını arttıran etmenin yakıt karışımındaki biyokütle miktarı olduğu vurgulanmıştır. Termogravimetrik analiz sonuçlarına bakıldığında, kokun tek başına gazlaşma hızı biyokütle ile karıştırıldığı karışımların gazlaşma hızından daha düşüktür. Biyokütle külünde %65'ten daha fazla alkali ve toprak alkali metal varlığı söz konusudur. Bu durum, birlikte gazlaştırmada biyokütlenin katalizör etkisinin olduğunu göstermiştir (Nemanova, Abedini, Liliedahl, Engvall, 2014).

Habibi ve diğ., dallı darı bitkisinin ve kömür ile akışkan kokun birlikte gazlaştırılmasındaki alkali metallerin katalitik etkilerini termogravimetrik yöntem ile araştırmışlardır. Termogravimetrik analizde malzemeler hem tek başlarına hem de %50'lik karışım olacak şekilde CO₂ ile izotermal ve atmosferik koşullarda gazlaştırılmıştır. Sıcaklıklar 750, 850 ve 950°C'dir. Dallı darının gazlaştırılmasındaki dönüşüm kömürün dönüşümünden daha hızlı gerçekleşmiştir. Bu reaktivite farklılığının malzemelerin içeriklerinde bulunan mineral madde ve metallere kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Dallı darı bitkisi kömürden daha fazla potasyum içerirken kömürde ise SiO₂ ve Al₂O₃ bileşikler daha çok bulunmaktadır. SiO₂ ve Al₂O₃ bileşiklerinin kömür gazlaştırma reaksiyonlarını engellemiş olabileceği ifade edilmiştir. Dallı darı bitkisinin gazlaştırılmasında daha yüksek aktivitenin ikinci bir nedeni de dallı darıda daha fazla mikrogözenek bulunması ile yüzey alanının daha fazla

olmasıdır. Dallı darı ve kömürün birlikte gazlaştırılmasında dönüşüm hızı kömürün dönüşüm hızından daha düşüktür. Bu durum, dallı darı ve kömürdeki hem potasyumun hem de diğer katalitik etki gösterecek kalsiyum, demir ve sodyumun deaktif olmasından kaynaklıdır. Dallı darı ve kömür birbirini alüminasilikatların oluşumu nedeniyle deaktif etmektedir. CO₂ ile gazlaştırma hızının dallı darı ve kömürün birlikte gazlaştırılmasında daha hızlı olmasının sebebi potasyumun katalitik etkisi ve mobilitesidir. K/Al oranı her zaman 1'den büyüktür bu durum potasyumun katalitik aktive gösterebilmesini sağlar. Dallı darının akışkan kok ile birlikte gazlaştırılmasının akışkan kokun tek başına gazlaştırılmasından 3-4 kat daha hızlı olduğu söylenmiştir. Burada potasyumun dallı darıdan akışkan koka transferi sayesinde gazlaştırma hızı daha yüksektir. Ayrıca, K/Al oranı 4,4 olarak her zaman diğer malzemelerden daha yüksektir. Akışkan kokun tek başına gazlaşma hızı dallı darı ile birlikte gazlaşma hızından daha düşüktür. Çünkü, akışkan kokun gözenekleri nedeniyle yüzey alanı daha küçüktür. Birlikte gazlaştırma çalışmalarında K/Al oranı arttıkça potasyum alüminasilikat bileşiklerinin oluşumu azalırken katalitik aktivitenin artmış olacağı belirtilmiştir (Habibi ve diğ., 2013).

Skoulou ve diğerlerinin çalışmasında, sabit yatakta buhar ile pirina gazlaştırılması çalışılmıştır. Çalışmadaki amaç, H₂ konsantrasyonunu maksimize etmek ve biyoenerji üretimini gerçekleştirmektir. Çalışma sıcaklığı 750-1050°C arasındadır. Yüksek sıcaklığın ürün gazı oluşumunda ve içindeki H₂ konsantrasyonunu arttırdığı belirtilmiştir. Maksimum H₂ konsantrasyonu 1050°C'de %40 olarak belirtilmiştir. Ayrıca, pirinadaki demir içeriğinin gazlaştırmada buhar reformlama reaksiyonuna self-katalitik etki yaptığı ifade edilmiştir. Böylece, H₂ üretimine katkısı olabileceği belirtilmiştir (Skoulou, Swiderski, Yang, Zabaniotou, 2009).

Kumabe ve diğ., yapılan çalışmada Japon sediri ile Mulia kömürü hava ve buhar ile birlikte gazlaştırılmıştır. Çalışmanın amacı, sentez gazından sıvı yakıtlar olan metanol ve dimetil eter üretimi yapabilmektir. Deneyde aşağı akışlı sabit yatak 900°C'de çalıştırılmıştır. Yakıt karışımında biyokütle miktarı arttıkça tar veriminde %7'den %1'e, char veriminde %36'dan %1'e düşüş görülmüştür. Gaz veriminde ise %59'dan %98'e artış söz konusudur. Japon sediri ile Mulia kömürü arasında belirgin bir gazlaştırma davranışı görülmemiştir. Yakıttaki biyokütle arttıkça üretilen sentez gazındaki H₂ konsantrasyonunda %47,9'dan %37,5'e düşüş, bunun aksine CO₂ konsantrasyonunda %26,1'den %33,7'ye artış görülmüştür. Düşük miktarda biyokütle içeren karışımlardan metanol (H₂/CO=2) ve

dimetil eter üretimi için kullanılabilecek sentez gazı elde edilmiştir (Kumabe, Hanaoka, Fujimoto, Minowa, Skanishi, 2007).

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneysel çalışma kapsamında ilk olarak Tunçbilek linyiti ile pirinanın fiziksel özellikleri, kaba analiz sonuçları ve içerdikleri metal miktarları sunulmuştur. Ardından gazlaştırma çalışmalarında kullanılmak üzere buhar/yakıt oranının optimum koşullarının belirlenebilmesi için Polymath programı yardımıyla yapılan modelleme çalışmasının yönteminden bahsedilmiştir. Son olarak ise gazlaştırma düzeneği ve yardımcı ekipmanlar tanıtılarak deney yöntemi adım adım açıklanmıştır.

6.1. Tunçbilek Linyiti ve Pirinanın Yakıt Özellikleri

Tunçbilek linyiti, Türkiye'nin yerli kömür kaynaklarından olup sabit karbon miktarı yüksek denilebilecek bir bileşimdedir. Düşük kalitedeki bir kömür çeşidi olması nedeniyle kül miktarı yüksektir. Gazlaştırmada sabit karbon oranı yüksek malzeme kullanımının karbonun gazlaşma reaksiyonlarını destekleyeceği düşünülmüştür. Ayrıca, kül miktarı yüksek olan yerli bir fosil yakıt kaynağının daha verimli değerlendirilmesi amaçlandığından Tunçbilek linyiti bu tez çalışması için kömür kaynağı olarak tercih edilmiştir. Biyokütle kaynaklarının fosil yakıtlara oranla daha fazla uçucu madde ve nem içermesi bu kaynakların kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Ne var ki gazlaştırma prosesleri biyokütle kaynaklarının değerlendirilmesinin yolunu oldukça açmıştır. Türkiye'nin coğrafi konumu nedeniyle önemli bir zeytin ve zeytin yağı üreticisi konumunda olması pirina gibi yerli bir biyokütle kaynağına sahip olunmasını sağlamıştır. Pirina, yüksek nem ve uçucu madde miktarına sahip olsa da kül ve kükürt miktarları oldukça düşüktür. Ayrıca, değerlendirmeye degeceği düşünülen miktarda da sabit karbon içermektedir. Bu nedenlerden dolayı, tez kapsamında biyokütle kaynağı olarak pirina tercih edilmiştir. Resim 6.1'de linyit ve pirina numunelerinin görüntüleri sunulmuştur.

Tunçbilek linyiti ve pirina katı partikül halinde malzemeler olduğundan dolayı elek analizleri yapılmış ve partikül boyutları belirlenmiştir. Linyitin ortalama partikül çapı 0,4 mm ve pirinanın ortalama partikül çapı 1,1 mm olarak elek analizi ile belirlenmiştir. Linyit yığın yoğunluğu 1341 kg/m^3 , pirina yığın yoğunluğu 1146 kg/m^3 'tür (Bkz. Ek-2). Linyit ve pirinanın kaba analizleri yapılmış olup (Bkz. Ek- 1) elementel analiz sonuçları da literatürden yararlanılarak Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2'de sunulmuştur.



Resim 6.1. Tunçbilek linyiti ve pirina numuneleri

Çizelge 6.1. Linyit ve pirinaya ait kaba analiz sonuçları

	Linyit	Pirina
% nem	2,84	9,99
% kül	24,61	0,48
% uçucu madde	37,24	69,62
% sabit karbon	35,31	19,91
Toplam	100,00	100,00

Çizelge 6.2. Linyit ve pirinaya ait elementel analiz sonuçları

	Tunçbilek linyiti (Uysal,2015)	Pirina (Hammad,2016)
% C	56,89	50,5
% H	4,28	6,55
% O	7,97	32,33
% N	2,16	1,39
% S	1,47	0,21
% nem	13,51	5,86
% kül	13,72	3,16

Linyit ve pirinada bulunan metal içeriği, Meta Nikel Kobalt A.Ş. tarafından Gördes/Manisa Ar-Ge Laboratuvarları'nda katı deney numuneleri 80 mikron altı (D_{90}) boyuta öğütüldükten sonra 0,1 gram tartılarak 4 asit yöntemiyle (HNO_3 , HCl , $HClO_4$, HF) çözündürülmüş ve ICP-OES cihazında analiz edilmiştir. Analiz, Agilent markasının A-G8462AA model ICP-OES cihazı ile 180-766 nm dalga boyu aralığında yüksek saflıkta argon gazı kullanılarak yapılmıştır. Malzemelerdeki metal miktarları Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Çizelge 6.3. Malzemelere ait metal miktarları

mg/kg kuru pirina		mg/kg kuru linyit		mg/kg kuru pirina		mg/kg kuru linyit	
Al	1,22	Al	23,66	Ag	0,01	Ag	0,005
Ca	12,98	Ca	2,50	As	0,51	As	23,66
Fe	6,18	Fe	14,06	Cd	0,01	Cd	0,005
Mg	2,63	Mg	5,44	Co	0,01	Co	0,008
Na	4,69	Na	0,55	Cr	0,11	Cr	0,34
Ni	0,19	Ni	0,61	Cu	0,03	Cu	0,03
K	35,24	K	4,36	Mn	0,60	Mn	0,22
Si	35,45	Si	47,93	Pb	0,01	Pb	0,005
Zn	0,05	Zn	0,04	Sc 361	0,01	Sc 361	0,006

6.2. Sentez Gazı için Teorik Denge Kompozisyonunun Polymath ile Belirlenmesi

Gazlaştırma prosesinde üretilen sentez gazının özellikleri gaz bileşimine bağlıdır. Bilindiği gibi sentez gazı temel olarak H_2 , CO , CO_2 ve CH_4 'dan oluşmaktadır. Proseste kullanılan gazlaştırıcı akışkanın ne olduğuna ve gazlaştırılacak malzemenin özelliklerine (nem miktarı, karbon miktarı vb.) bağlı olarak da gaz bileşimi değişmektedir.

Gaz kompozisyonunun belirlenmesinde deneysel çalışmalar yapıldığı gibi çeşitli bilgisayar programları da kullanılmaktadır. Deneylerden önceki model çalışmasında, linyit ve pirinadan üretilecek sentez gazının bileşiminin belirlenmesi için Polymath programı kullanılmıştır. Programa karbon, hidrojen, oksijen ve azota ait madde denklikleri ile Boudouard ve su gazı reaksiyonlarına ait denge sabiti denklemleri girdi olarak yazılmıştır. Yapılan madde denklikleri için (Basu, 2006:97) referans alınmıştır. Madde denkliklerinin tanımlanması ile programda 7 adet nonlinear denklem elde edilmiştir. Linyit ve pirinanın elementel analiz sonuçları, sıcaklık ve buhar/yakıt oranı içinse 16 adet explicit denklem tanımlanmıştır. Sıcaklığın ve buhar/yakıt oranının bileşim üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çalışma sıcaklıkları 600-900°C, buhar/yakıt oranı ise 0,4-1,0 arasında değiştirilmiştir. Farklı buhar besleme oranları ve sıcaklıklar için program çalıştırılmıştır (Bkz. Ek-3). Programda eşitlik 6.1 ve 6.11 arasında verilen eşitlikler tanımlanmıştır:

- Karbon denkliği

$$\frac{F_{xc}}{12} = \frac{V_{CO} + V_{CO_2} + V_{CH_4}}{22,4} \quad (6.1)$$

$$1,866 F_{xc} = V_{CO} + V_{CO_2} + V_{CH_4} \quad (6.2)$$

F = kuru yakıt miktarı (kg)

X_C = yakıtın karbon içeriği (kg karbon/kg kuru yakıt)

- Hidrojen Denkliği

$$F \left(\frac{S}{18} + \frac{x_H}{2} + \frac{W}{18} \right) = \frac{V_{H_2} + V_{H_2O} + 2V_{CH_4}}{22,4} \quad (6.3)$$

$$1,24 FS + (11,21F_{x_H} + 1,24 FW) = V_{H_2} + V_{H_2O} + 2V_{CH_4} \quad (6.4)$$

S= buhar (kg buhar/ kg kuru yakıt)

W = yakıtın nem içeriği (kg su/kg kuru yakıt)

X_H = yakıtın hidrojen içeriği (kg hidrojen/kg kuru yakıt)

- Oksijen Denkliği

$$F \left(\frac{S}{36} + \frac{x_O}{32} + \frac{W}{36} + \frac{AO_a}{32} \right) = \frac{0,5V_{CO} + V_{CO_2} + 0,5V_{H_2O}}{22,4} \quad (6.5)$$

$$0,623 (FS + FW) + 0,701(F_{x_O} + FAO_a) = 0,5V_{CO} + V_{CO_2} + 0,5V_{H_2O} \quad (6.6)$$

O_a = havadaki oksijen bileşimi

X_O = yakıtın oksijen içeriği (kg oksijen/kg kuru yakıt)

- Azot Denkliği

$$F \left(\frac{x_N}{28} + \frac{AN_a}{28} \right) = \frac{V_{N_2}}{22,4} \quad (6.7)$$

$$0,8F_{x_N} + 0,8FAN_a = V_{N_2} \quad (6.8)$$

X_N = yakıtın azot içeriği (kg azot/kg kuru yakıt)

N_a = havadaki azot bileşimi

A= hava miktarı (kg kuru hava/ kg kuru yakıt)

- Tüm Bileşenlerin Toplamı

$$V_{CO} + V_{CO_2} + V_{H_2} + V_{CH_4} + V_{H_2O} + V_{N_2} = 1 \quad (6.9)$$

- Boudouard Reaksiyonu Denge Sabiti

$$K_{pb} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} = \frac{V_{CO}^2 \cdot P}{V_{CO_2}} \quad (6.10)$$

- Su gazı Reaksiyonu Denge Sabiti

$$K_{pw} = \frac{P_{H_2} P_{CO}}{P_{H_2O}} = V_{H_2} V_{CO} \frac{P}{V_{H_2O}} \quad (6.11)$$

6.3. Laboratuvar Ölçekli Akışkan Yataklı Gazlaştırma Sistemi ve Deney Yöntemi

Deneyler, kuartz camdan imal edilmiş 5 cm iç çapa (alt kısmı) ve 130 cm yüksekliğe sahip laboratuvar ölçekli akışkan yataklı gazlaştırma sisteminde yapılmıştır (Resim 6.2). Yatağın üst kısmı 20 cm bir genişlemeye sahiptir. Akışkan yatak reaktörün ve yardımcı ekipmanların tasarımı yapılmış olup Ek-4'te ayrıntıları ile sunulmuştur. Yatağın üst kısmında ısı çift, besleme ve gaz çıkışı için üç ayrı açıklık bulunmaktadır. Kolonun ısıtılması dikey bir fırın ile yapılmıştır. Kolon sıcaklığı, istenen sıcaklıklara kontrol cihazı ile ayarlanmıştır. Kolon içindeki tam sıcaklık değerleri ısı çift ile deney sırasında kontrol edilmiştir. Isıl çift, sıcaklık kontrol cihazı ve dikey fırın Resim 6.3'te verilmiştir. Kolondaki ısı kayıplarının önlenmesi için kolonun üst kısmı, siklon ve jeneratörden kolona buhar beslemesi yapılan hat cam yünü ile izole edilmiştir.

Linyit ve pirina beslemesi bir vidalı besleyici ile kolonun üst kısmından yapılmıştır (Resim 6.4). Kolona gazlaştırıcı ve akışkanlaştırıcı olarak su buharı beslemesi, 100 °C'de (1 atm) 45 kg/saat buhar besleyebilen buhar jeneratörü ile yapılmıştır (Resim 6.5). Kolondaki buhar dağılımı için 38 delikli bir plaka (Resim 6.6) kullanılmıştır (Resim 6.6). Delikli plaka kolonun altından 25 cm yukarı statik yatağın hemen başlangıcına yerleştirilmiştir. Yatak malzemesi olarak 300 μ m partikül boyutundaki silika kum kullanılmıştır. Akışkan yataklarda en iyi şekilde katı-gaz karışımının sağlanabilmesi için yakıt miktarının yatak

malzemesinin genellikle %5-10 arasında olmasına dikkat edilir. Kurulan deney sistemi için, beslemede kullanılan yakıt miktarları yatak malzemesinin %6,6'sı kadardır.



Resim 6.2. Akışkan yatak reaktör



Resim 6.3. Isıl çift, dikey fırın ve sıcaklık kontrol cihazı



Resim.6.4. Vidalı besleyici



Resim 6.5. Buhar jeneratörü



Resim 6.6. Gaz dağıtıcı- delikli plaka

Kolonun gaz çıkışından hemen sonra bir adet siklon (Resim 6.7) yer almaktadır (Resim 6.7). Sentez gazının soğuması içinse iki adet soğutma kolonu ve nemi gidermek için üç adet silika jel dolu yıkama şişesi yerleştirilmiştir (Resim 6.8). Sentez gazı vakum pompası ile gaz torbalarına doldurulmuştur (Resim 6.9). Sentez gazı analizleri SRI 310 TCD model gaz kromatografi cihazında yapılmıştır (Resim 6.10). Cihazda silika jel kolon kullanılmış olup taşıyıcı gazı argondur.



Resim 6.7. Siklon



Resim 6.8. Soğutma kolonları ve yıkama şişeleri



Resim 6.9. Vakum pompası ve gaz torbaları



Resim 6.10. Gaz kromatografisi

Deney yöntemi

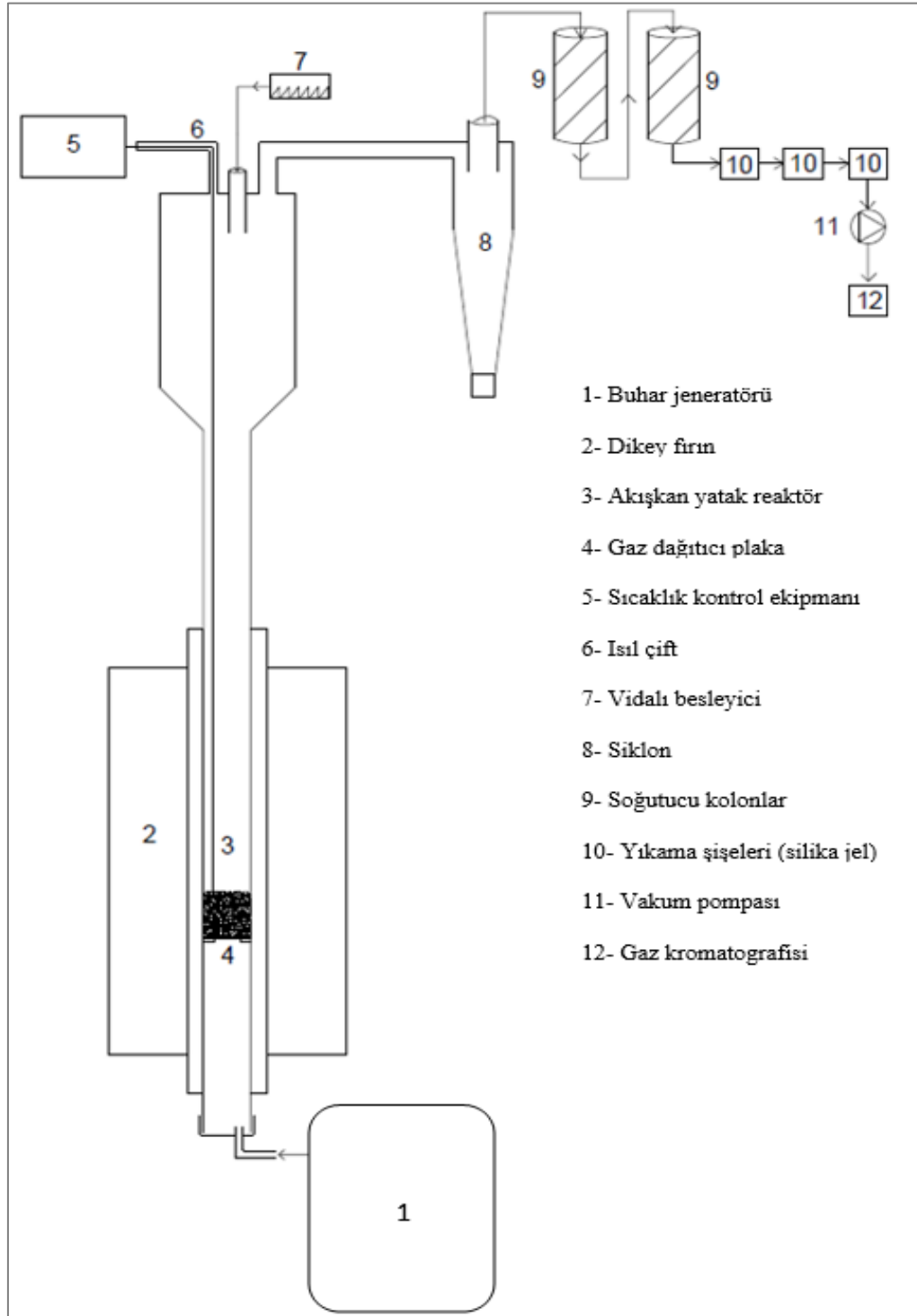
Deneyler 600, 700, 800 ve 900°C’lerde ve 1 atm basınçta (Ankara’nın anlık basınç değerlerinde) gerçekleştirilmiştir. Gazlaştırma deneylerinin yapılışı aşağıda adım adım verilmiştir:

- I. Sıcaklık kontrol cihazı açılır ve yatak sıcaklığı 600°C’ye ayarlanır. Kolonun ayarlanan sıcaklığa gelmesi beklenir.
- II. Buhar jeneratörü çalıştırılır ve kazandaki basınç artınca ana buhar vanası açılarak akış sağlanır. Bypass kolu açılarak kolona gönderilecek olan buhar miktarı 7 g/dk’ya ayarlanır. Bypass kolu kolona bağlanarak kolondan buhar geçişi sağlanır.
- III. Yakıt beslemesi, yapılacak deneye göre ayarlanır. Kütlece %100 linyit beslemesi ve %100 pirina beslemesi için 10 g numune tartılır. Karışım oranlarına göre ise kütlece %25’lik, %50’lik ve %75’lik pirina-linyit karışımları hazırlanır.
- IV. Yakıt, istenen sıcaklığa gelen kolona, vidalı besleyici yardımı ile 10 g/dk olacak şekilde beslenir. Beslemenin hemen ardından kolonun besleme kapağı kapatılır.
- V. Siklon ve soğutucu kolonların altındaki balonlara ürün gazının dolduğu gözlemlenene kadar beklenir. Gaz oluşumu görüldüğü anda vakum pompası çalıştırılarak numune, gaz torbalarına doldurulur. Torbalara hava kaçırılmamaya dikkat edilir.
- VI. Gaz torbasından 0,5 ml numune şırınga ile çekilir ve gaz kromatografi cihazına basılır.

VII. Analiz sonuçları bilgisayardan alınıp, kaydedilir.

VIII. Deney her sıcaklık için aynı şekilde tekrarlanır.

Gazlaştırma deneylerinin yapıldığı laboratuvar ölçekli akışkan yatak sistemine ait şematik gösterim Şekil 6.1’de sunulmuştur.



Şekil 6.1. Gazlaştırma sisteminin şematik gösterimi

Deney düzeneğinin tam görünümü Resim 6.11’de sunulmuştur.



Resim 6.11. Deney düzeneğinin görünümü

Laboratuvar ölçekli akışkan yatak gazlaştırıcı, kolon altında 5 cm iç çapa kolon üstünde ise 20 cm çapa sahiptir. Yatak 130 cm uzunluğundadır ve kuvarz camdan imal edilmiştir. Yatak içinde 4 cm çapında ve 38 adet deliği bulunan paslanmaz çelikten imal edilmiş delikli gaz dağıtıcı yer almaktadır. Ayrıca, sistemde yataktan partikül kaçışını engellemek için %85 verimde çalışan bir adet siklon bulunmaktadır. Yatak ve yardımcı ekipmanların tasarımları ayrıntılı şekilde Ek-4’te sunulmuştur.

7. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Tezin bu bölümünde, sentez gazı kompozisyonunun belirlenmesi için yapılan model çalışmasının sonuçları Kısım 7.1’de ve akışkan yatakta gerçekleştirilen gazlaştırma deneylerinin sonuçları Kısım 7.2 ile Kısım 7.3’te sunulmuştur. Ayrıca, alkali metallerin gazlaştırmadaki katalitik etkileri Kısım 7.3.1’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara ait olası nedenler literatür bilgisi ile yorumlanarak ayrıntılı şekilde tartışılmıştır.

7.1. Sentez Gazı için Teorik Denge Kompozisyonunun Belirlenmesinde Polymath Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Gazlaştırıcı akışkan seçiminde pek çok faktör etkili olmaktadır. Üretilcek sentez gazının kalitesi, verimi, proses verimliliği ve maliyetler gazlaştırıcı akışkan seçiminde düşünülmesi gereken önemli noktalar. Gaz kalitesi ve veriminin artırılması, gazlaştırma reaksiyonlarının reaktörde hangi oranda gerçekleştiğine bağlıdır. Seçilecek akışkanın tedariki, proses içinde gerekli olan sıcaklıklara ısıtılıp soğutulması gibi etmenler ise proses maliyetlerini büyük oranda etkileyecektir. Gazlaştırmada hava, buhar, oksijen ve bunların belirli oranlardaki karışımları kullanılmaktadır. Kullanılan akışkanın özelliğine ve miktarına göre gazlaştırma davranışı değişiklik gösterir. Hava, ekonomik olarak en ucuz gazlaştırıcı akışkan olsa da yüksek oranda azot bulunduğu (seyreltici etki) sentez gazı kalitesini düşürücü etkileri olmaktadır. Buhar, en iyi gazlaştırma sonuçlarını sunmaktadır ancak reaktör içinde daha fazla enerji gereksinimine yol açar. Buhar-oksijen karışımları sentez gazındaki CO₂ konsantrasyonunu artırıcı H₂ konsantrasyonunu ise düşürücü etki yapmaktadır. Oksijence zenginleştirilmiş hava orta yollu çözümler sunsa da en pahalı akışkan karışımıdır (Ramos ve diğ., 2018).

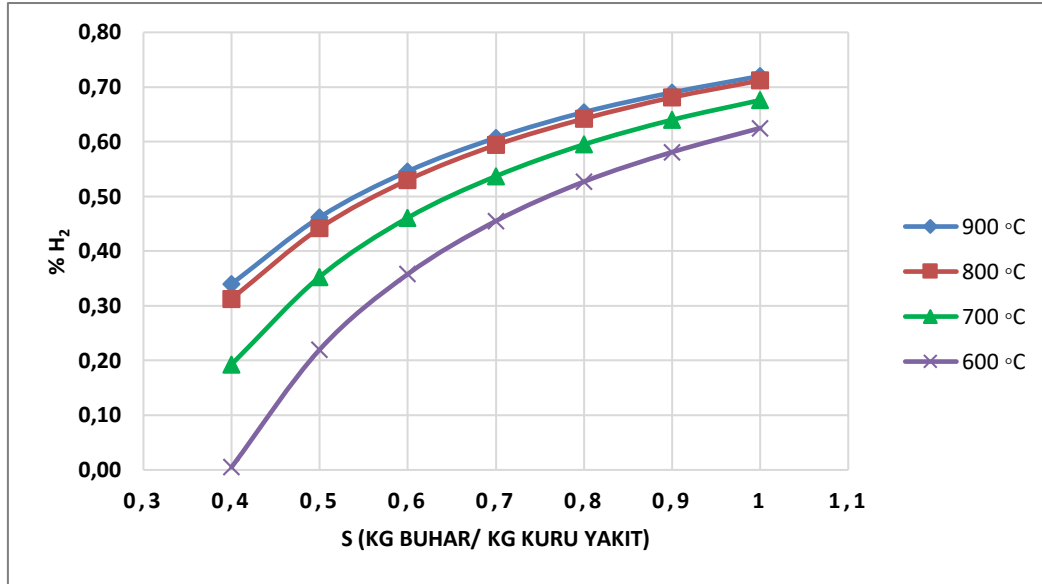
Kömür-biyokütle gazlaştırılmasında buhar tercih edildiğinde, gazlaştırma reaksiyonları yanında metanın buharla reformlama reaksiyonunun da gerçekleşme ihtimali yükselir. Böylelikle, sentez gazındaki H₂ konsantrasyonu, gaz verimi, H₂/CO oranı artış gösterir. Buhar kullanılan proseslerde üretilen sentez gazı daha yüksek ısı değere sahiptir (Ahmad ve diğ., 2016; Ramos ve diğ., 2018). Deneysel bir çalışmada, Çin’in bitümlü kömürü olan Shenmu kömürü ile çam talaşı ve pirinç sapları birlikte akışkan yatakta gazlaştırılmıştır. Gazlaştırma sıcaklığı 921°C’de sabit tutulmuştur. Buhar/karbon ve hava/karbon oranlarının gazlaştırma üzerindeki etkisi incelenmiştir. Buhar/karbon oranı 0,26’dan 0,88’e

yükseltildiğinde artan buhar miktarının su gazı ve metanın buharla reformlama reaksiyonlarını desteklediğini belirtmişlerdir. Sentez gazı için optimum H_2 ve CO konsantrasyonu buharın artması ile elde edilirken havadaki artış H_2 konsantrasyonunu azaltıcı etkiler göstermiştir (Li ve diğ., 2010).

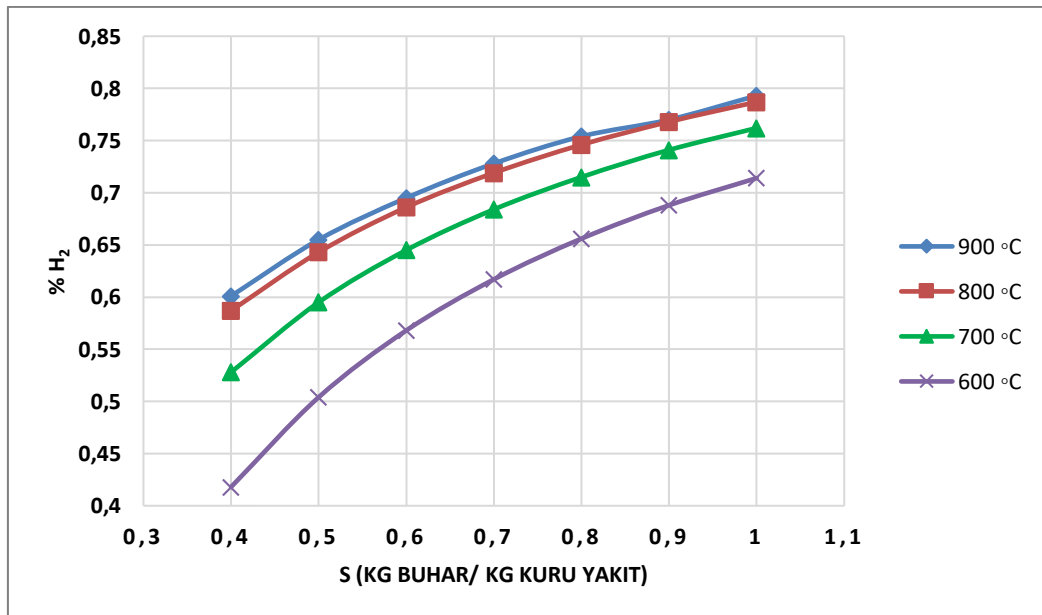
Güngör ve diğ. çalışmalarında kömür gazlaştırmasında sentez gazındaki H_2/CO oranının hava/yakıt ve buhar/yakıt oranları ile nasıl değiştiğini parametrik olarak incelemişlerdir. Çalışmada, gazlaştırma reaksiyon denklemleri kullanılarak FORTRAN dilinde bir program yazılmıştır. Gazlaştırma koşulları 1 atm ve 1400 K'dir. Hava/yakıt oranı 0,2-1,2 arasında değiştirilerek H_2 , CO, CH_4 konsantrasyonları incelenmiştir. Hava/yakıt oranı arttıkça H_2 konsantrasyonu %14'ten %31'e, CO konsantrasyonu %20'den %33'e çıkmıştır. CH_4 konsantrasyonu ise %6'dan 0'a düşmüştür. Buhar/yakıt oranı 0-0,4 arasında olacak şekilde değiştirilmiştir. Hiç buhar beslemesi yokken %25 CO, %10 H_2 ve %9 CH_4 bulunan sentez gazında, buhar/yakıt oranı arttıkça H_2 ve CO artmış CH_4 konsantrasyonu azalmıştır. 0,4 buhar/yakıt oranı için %77 H_2 elde edilmiştir. CH_4 konsantrasyonu azalarak tamamen tükenmiştir. Çalışmada buhar kullanılan proseslerde H_2 konsantrasyonlarının hava kullanılan sistemlerdeki konsantrasyonlardan daha fazla olacağı ifade edilmiştir (Güngör ve diğ., 2010). Yapılan literatür araştırması sonucunda, sentez gazındaki hidrojen konsantrasyonunu desteklemesi nedeniyle gazlaştırma çalışmalarında su buharı kullanımına karar verilmiştir.

Bu tez kapsamında, buhar/yakıt oranı ve sıcaklığın, linyit ve pirina gazlaştırması üzerindeki etkileri, yapılan model çalışmasında incelenmiştir. Polymath programı yardımıyla sentez gazının teorik gaz kompozisyonu belirlenmiştir. Linyit ve pirina için ayrı ayrı denklemler yazılarak program çalıştırılmıştır. Buhar/yakıt oranı 0,4-1 arasında, sıcaklıklar ise 600-900°C arasında değiştirilmiştir. Program sonuçları sayısal olarak Ek-3'te tablolar halinde sunulmuştur. Buhar/yakıt oranının etkisi artan oranlarda incelendiğinde hem linyit hem de pirina gazlaştırmasında olumlu etkilerinin olduğu görülmüştür. Buhar/yakıt oranı 0,4'ten 1'e doğru arttırıldığında (sabit bir gazlaştırma sıcaklığında olmak üzere) sentez gazındaki H_2 konsantrasyonu artmıştır. Her iki yakıt için de H_2 konsantrasyonları aynı davranışı sergilemiştir. Linyit ve pirina için elde H_2 konsantrasyonları Şekil 7.1 ve Şekil 7.2 'de sunulmuştur.

Gazlaştırmada su buharı ne kadar fazla olursa su gazı reaksiyonunun gerçekleşerek H_2 üretmesi de o derecede kolay olmaktadır. Bu nedenle, artan buhar/yakıt oranı H_2 konsantrasyonunu artırsa da reaksiyon için gerekli olan sıcaklığın da gazlaştırmacıda optimum koşullarda olması gerekmektedir. Buna bağlı olarak, Şekil 7.1. ve Şekil 7.2. incelendiğinde sıcaklığın artışı ile de (sabit buhar/yakıt oranında) H_2 konsantrasyonlarında artışın söz konusu olduğu görülmektedir.



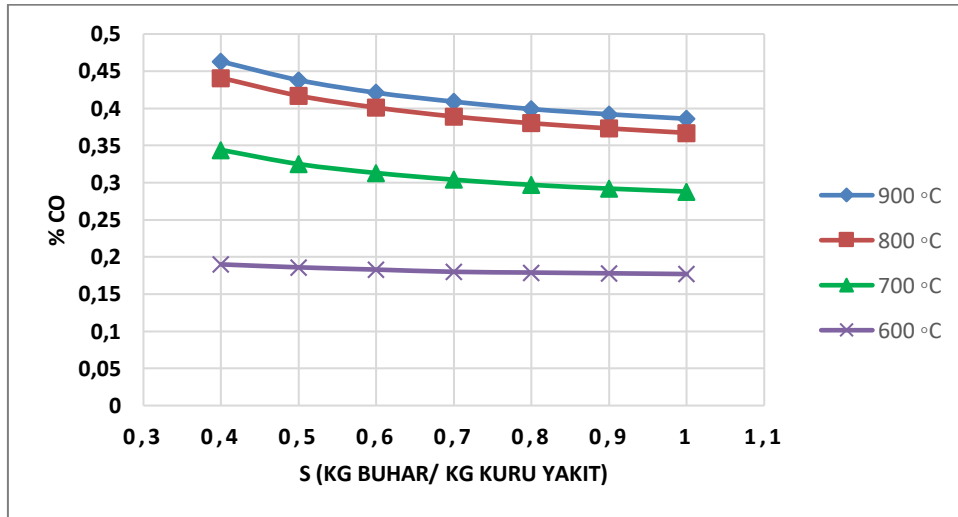
Şekil 7.1. Buhar/yakıt oranının H_2 konsantrasyonuna etkisi (liniyit)



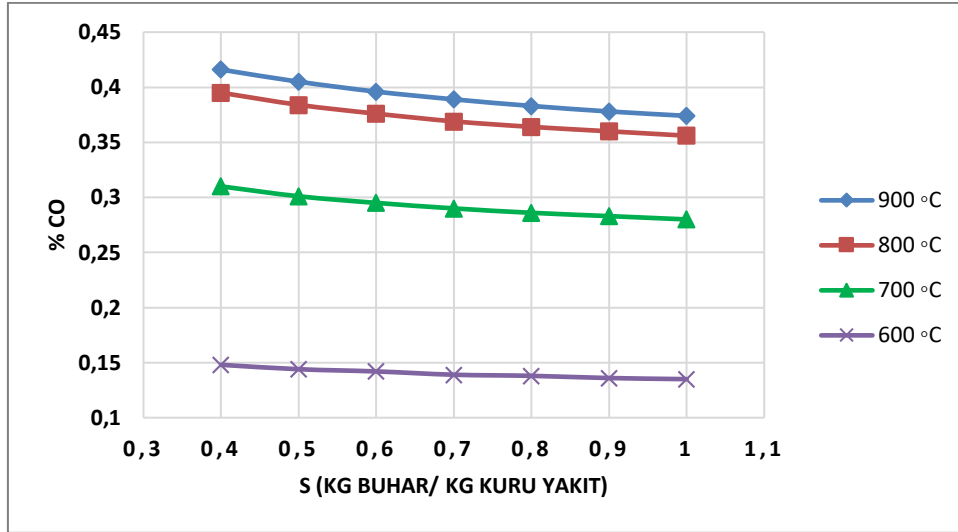
Şekil 7.2. Buhar/yakıt oranının H_2 konsantrasyonuna etkisi (pirina)

600°C sabit sıcaklıkta linyit gazlaştırmasında H₂ konsantrasyonu %0,005-63 arasında, pirina gazlaştırmasında ise %41-71 arasında elde edilmiştir. 700°C ve sonrasındaki sıcaklıklarda 1'den daha düşük buhar/yakıt oranlarında olmak üzere daha yüksek H₂ gazı elde edilebileceği görülmüştür. 0,5 buhar/yakıt oranı en düşük buhar beslemesi olarak kabul edildiğinde (0,5-1 arası) linyit için 700 °C'de %35-67, 800 °C'de %44-71 ve 900 °C'de %46-72 arasında H₂ gazı üretimi yapılabilir (Şekil 7.1). Pirina için ise 700°C'de %59-76, 800 °C'de %64-78 ve 900 °C'de %65-79 arasında sentez gazında H₂ elde edilebilir (Şekil 7.2). Bu sonuçlara bakıldığında, 700°C'nin linyit ve pirina gazlaştırması için gerekli en uygun minimum gazlaştırıcı sıcaklığı olduğu söylenebilir. Literatürdeki çalışmalara bakıldığında, Soma-Eynez linyitinin ve pirinanın buharla gazlaştırılmasındaki optimum sıcaklığın 700°C olarak sabit yatak koşullarındaki deneylerde belirlendiği görülmektedir (Uysal, D.,2013; Vural,2014; Hammad,2016). H₂ konsantrasyonları incelendiğinde 800°C ve 900°C'lerdeki elde edilen H₂ konsantrasyonları birbirine oldukça yakındır. Bu nedenle, gazlaştırıcı sıcaklığını 800°C'den 900°C'ye arttırmaya gerek yoktur. Bu, proses için gerekli enerji miktarının üstüne çıkılıp işletme maliyetinin artışına neden olacaktır. Linyit ve pirinanın buhar gazlaştırma prosesinde 800°C'nin optimum sıcaklık olarak belirlenmesi uygundur.

Artan buhar/yakıt oranlarına göre sentez gazındaki CO miktarı ise H₂'nin tam tersi davranışı göstererek azalmaktadır. Linyit ve pirina gazlaştırmasına ait CO konsantrasyonları Şekil 7.3 ve Şekil 7.4' te sunulmuştur.



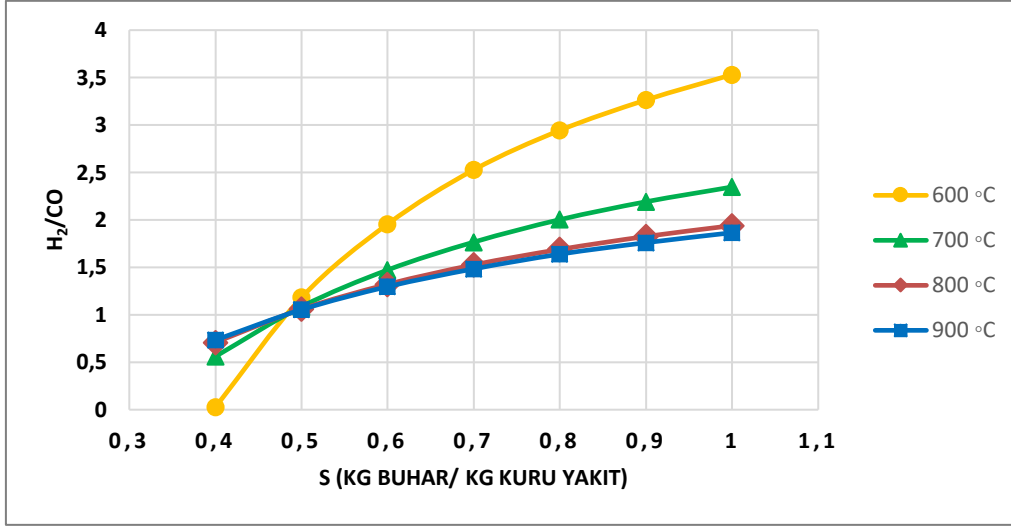
Şekil 7.3. Buhar/yakıt oranının CO konsantrasyonuna etkisi (liniyit)



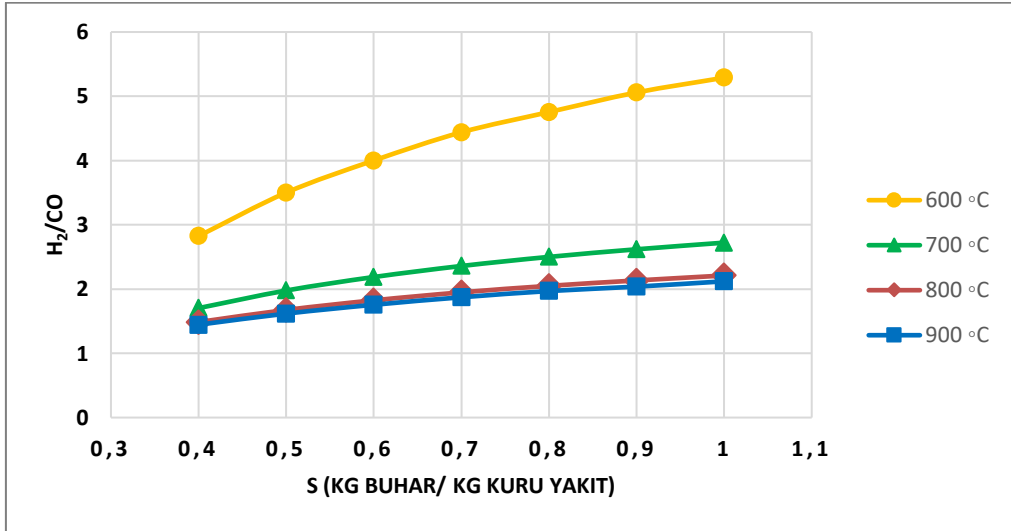
Şekil 7.4. Buhar/yakıt oranının CO konsantrasyonuna etkisi (pirina)

Elde edilen sentez gazında CO bulunması su gazı yönlendirme reaksiyonu için son derece önemlidir. CO'ın su buharı ile tekrar reaksiyona girmesi sayesinde üretilcek sentez gazındaki H_2 konsantrasyonu daha da arttırılabilir (Uysal,2013).

Artan H_2 ve azalan CO konsantrasyonları sayesinde üretilmek istenen sentez gazının H_2/CO oranı rahatlıkla belirlenebilir. H_2/CO oranı istenen değerde tutularak sentez gazının kullanımı farklı endüstriler için uygun hale getirilir. H_2 'ce zengin sentez gazında H_2/CO oranının 2'ye oldukça yakın olması istenmektedir (Özbayoğlu, Kasnakoğlu, Güngör, Bıyıkoglu, Uysal,2013; Kumabe,2007). Bu nedenle, yapılan çalışmada görülmüştür ki linyit gazlaştırması için buhar/yakıt oranı 0,6-0,8 arasında (Şekil 7.5), pirina için ise 0,5-0,7 arasında (Şekil 7.6) olması optimum buhar koşullarını sağlayarak istenen H_2/CO oranlarının elde edilmesini sağlamıştır. Şekil 7.5 ve Şekil 7.6 incelendiğinde her ne kadar 600°C'deki H_2/CO oranları en yüksek değerler gibi görünse de bu durum oransal olarak bu şekildedir. Bu sıcaklıkta H_2 konsantrasyonları sentez gazı içinde en düşük değerlere sahiptir ve buna ek olarak düşük sıcaklıkta sentez gazında CH_4 oluşumu da gözlenmiştir (Bkz. Ek-3). Bu durum yakıttaki karbonun metanlaşma reaksiyonu ile de bir parça harcanması olarak görülür ki, bu da H_2 konsantrasyonunu azaltan bir etkidir. Diğer taraftan, 600°C'deki CO konsantrasyonları da en düşük değerlerdedir. Bu durum, sentez gazının su gazı yönlendirme yataklarından geçirilerek H_2 üretimini desteleyecek olan yapıyı engelleyecektir. Ayrıca, sıcaklık etkisi incelendiğinde de optimum sıcaklığın 800°C olduğu nedenleri ile açıklanmıştır.



Şekil 7.5. Linyit gazlaştırmasında teorik H₂/CO oranı



Şekil 7.6. Pirina gazlaştırmasında teorik H₂/CO oranı

7.2. Laboratuvar Ölçekli Akışkan Yataklı Sistemde Linyit ve Pirinanın Tek Başına Gazlaştırma Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Laboratuvar ölçekli akışkan yataklı gazlaştırma sistemindeki deneysel çalışmaların birinci bölümünde, kömürün ve biyokütlenin tek başına gazlaştırılmasında üretilen sentez gazı kompozisyonu üzerinde sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Deneyde, Türkiye'nin önemli linyit yataklarından biri olan Tunçbilek'e ait linyit ve zeytin yetiştiriciliğinin ülkemizde büyük rol oynaması sebebi ile elde edilen bir biyokütle kaynağı olan pirina kullanılmıştır. Tunçbilek linyitinin yakıt olarak seçilmesinde sabit karbon oranının yüksek olmasının yanı sıra TKİ'nin Tunçbilek'teki linyit sahalarına gazlaştırma sistemi kurmuş olmasıdır. Bu

linyitlerin kullanımının hedeflenmesi ile yerli kaynakların daha iyi değerlendirilmesi hızlanmış durumdadır. Pirinanın seçiminde ise yine yerli bir kaynak olmasının yanı sıra bir atığın değerlendirilmesinde önemli rol oynayacağı düşünülmüştür. Linyit ve pirina, su buharı ile akışkan yatakta 600, 700, 800 ve 900°C’de ayrı ayrı gazlaştırılarak sentez gazı üretimi gerçekleştirilmiştir. Gazlaştırmada çalışma koşullarının belirlenebilmesi için deneyler öncesinde buhar/yakıt oranının H_2/CO oranı üzerine etkisi incelenmiş (Bkz. Kısım 7.1) ve yüksek H_2 konsantrasyonu içeren sentez gazı üretimi için optimum buhar/yakıt oranı 0,7 olarak belirlenmiştir. Buna bağlı olarak linyit ve pirina beslemesi 10 g/dk olarak besleyici yardımıyla yatağa sürekli olarak beslenmiştir. Elde edilen sentez gazındaki H_2 , CO , CO_2 ve CH_4 konsantrasyonları gaz kromatografi cihazı ile analiz edilerek belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalarda, deneysel bir parametre olan sıcaklığın gazlaştırma üzerindeki etkisini incelemek için uygun sıcaklık aralığı literatür araştırması ile belirlenmiştir. Sıcaklık, gazlaştırmadaki en önemli işletme parametrelerinden biridir. Gaz kompozisyonu ve karbon dönüşümü üzerine etkisi büyüktür. Gaz verimi, soğuk gaz verimi, char ve tar dönüşümü sıcaklıktan etkilenmektedir. Bu etkilenme gazlaştırma reaksiyonlarının termodinamik davranışlarından, endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar arasındaki dengeden kaynaklanmaktadır.

Literatürdeki çalışmalarda, gazlaştırma reaksiyonlarının endotermik reaksiyonlar olmaları sebebi ile yüksek sıcaklığa gerek duyulduğu ve termodinamik olarak uygun sıcaklık aralığının genellikle 600-1000°C olduğu belirlenmiştir. Kömür gazlaştırması için sıcaklık aralığının genellikle 750-1000°C arasında, biyokütle gazlaştırmaları için ise sıcaklık aralığının 550- 900°C arasında sınırlandırıldığı ifade edilmiştir. Bir gazlaştırma prosesinde sıcaklığın hangi noktaya kadar yükselebileceği yakıtın uçucu madde miktarına, tasarlanan gazlaştırıcının yapı malzemesine, NO_x gibi istenmeyen gazların oluşum sıcaklığına ve külün erime sıcaklığına bağlıdır (Emami Taba ve diğ., 2012).

Türkiye’de çıkarılan linyitlerin kül ve nem miktarlarının yüksek olduğu bu nedenle de kalorifik değerlerinin düşük olduğu bilinmektedir. Tunçbilek linyitinin de kül yüzdesi %24,61 olarak kaba analiz ile belirlenmiştir (Bkz. Çizelge 6.1). Linyitteki kül miktarının yüksek olması gazlaştırma sonunda kolonda büyük oranda kül birikmesine yol açacaktır. Yatakta kül birikimi yatak tıkanmasına sebebiyet vererek hidrodinamiği bozacak etkiler

yaratacaktır. Bu durumda kolonda akışkanlaşmanın ve buhar dağılımının bozulması, yeterli buhar olmadığında sentez gazının bileşiminin etkilenmesi büyük olasılıktır. Ayrıca, kül oluşumunun yüksek oranda beklenmesi ile külün yatak içinde erimesinin de çok yüksek sıcaklıklara çıkılmadan engellenmesi gerekir. Diğer taraftan, yakıtta bulunan ve gazlaştırmayı olumlu etkileyebilecek uçucu madde miktarının da yüksek sıcaklık nedeniyle aniden yakıttan uzaklaşması istenmez. Bu yüzden, gazlaştırma deneylerinde çalışma sıcaklıkları 600-900 °C arasında tercih edilmiştir.

Yapılan deneylerde kütlece %100 linyit ve %100 pirina gazlaştırmasına ait sentez gazlarının bileşimi Çizelge 7.1 'de sunulmuştur. Deneylere ait gaz kromatografi sonuçları EK-6'da sunulmuştur.

Çizelge 7.1. Kütlece %100 linyit için analiz sonuçları

%100 Linyit					%100 Pirina			
%	600 °C	700°C	800°C	900°C	600 °C	700°C	800°C	900°C
H ₂	83,19	86,94	98,97	94,06	40,67	64,76	97,55	95,33
CH ₄	0	0	0	0	38,22	12,68	0,88	1,16
CO	3,32	0,60	1,03	0,59	21,11	13,41	1,57	3,51
CO ₂	13,49	12,46	0	5,35	0	9,15	0	0

Deney sonuçları incelendiğinde, beklendiği üzere gazlaştırma reaksiyonları 600 ila 900°C arasında gerçekleşmiş ve denge reaksiyonlarının sıcaklıkla farklı davranışı sonucu sentez gazı bileşiminde farklı yüzdelerde H₂, CO, CO₂ ve CH₄ gazları oluşmuştur. Çalışmanın amacı, linyitin ve pirinanın tek başına gazlaştırılmasından elde edilecek sentez gazındaki H₂ konsantrasyonunu artırmak olduğundan deneylerde optimum gazlaştırma sıcaklığı belirlenmeye çalışılmıştır. Çizelge 7.1'de de görülebileceği üzere, sıcaklığın artması ile her iki yakıt için de üretilen sentez gazındaki H₂ konsantrasyonu artmıştır. H₂ yüzdesinin hızla artış gösterdiği sıcaklık aralığı 600-800°C'dir. Bu sıcaklıklar su gazı reaksiyonunun dengede ürünler tarafına doğru hareket ederek H₂ ürettiği sıcaklıklardır. Gazlaştırma reaksiyonlarına bakıldığında 600-800°C aralığında, sıcaklık arttıkça yakıttaki karbonun tüketileceği reaksiyonlar su gazı ve Boudouard reaksiyonlarıdır. 600-800 °C arasında denge sabitleri incelendiğinde görülmektedir ki su gazı reaksiyonu Boudouard reaksiyonundan daha büyük bir denge sabitine sahiptir (Çizelge 7.2). Bu demektir ki, yakıttaki karbon aynı sıcaklıklarda (600-800°C için) su gazı reaksiyonu tarafından daha çok tüketilmiştir. Bunun

sonucunda, sentez gazındaki H_2 konsantrasyonu büyük oranda su gazı reaksiyonu sayesinde üretilmiştir.

Çizelge 7.2. Gazlaştırma reaksiyonları denge sabitleri

		Su gazı reaksiyonu	Boudouard reaksiyonu	Su gazı yönlendirme reaksiyonu	Metan-buhar reformlama reaksiyonu	Metanlaşma reaksiyonu
T, °C	T, K	logK	logK	logK	logK	logK
600	873	-0,671	-1,101	0,430	-0,375	-0,300
700	973	0,162	-0,050	0,212	1,009	-0,852
800	1073	0,843	0,804	0,039	2,150	-1,311
900	1173	1,412	1,513	-0,101	3,109	-1,701
1000	1273	1,894	2,111	-0,217	3,928	-2,038
1100	1373	2,309	2,621	-0,313	4,637	-2,333

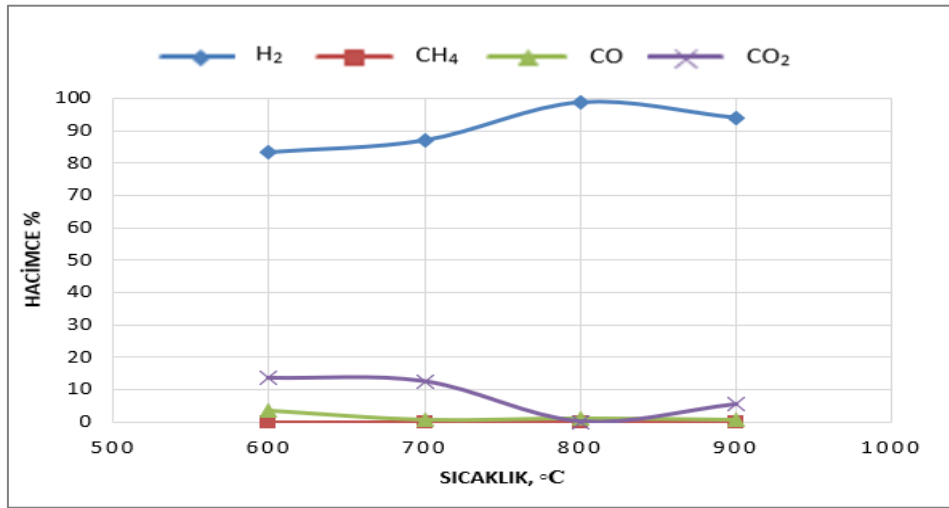
*Tosun,2012 referans alınarak hesaplanmıştır (Bkz. Ek-5).

Kütlece %100 linyit beslemesi için sentez gazındaki H_2 konsantrasyonu en yüksek %98,9 olarak (Şekil 7.7), kütlece %100 pirina beslemesi için ise %97,5 olarak (Şekil 7.8) bulunmuştur. Her iki yakıt için de çalışılan sıcaklık aralığında optimum gazlaştırma sıcaklığının 800 °C olduğu belirlenmiştir. Gazlaştırma sisteminde 800°C’de su gazı reaksiyonunun dengede H_2 üretimi için optimum koşullarda gerçekleştiği söylenebilir. Çeşitli kömürlerin ve büyükötlelerin gazlaştırma çalışmalarına bakıldığında artan sıcaklıkla H_2 konsantrasyonunun arttığı ve optimum sıcaklığın 800 ila 885°C arasında olduğu görülmüştür. Velez ve diğ., Kolombiya kömürünü akışkan yatakta hava-buhar karışımı ile gazlaştırmıştır. Sıcaklık arttıkça sentez gazındaki H_2 konsantrasyonunun da arttığını ifade etmişlerdir. Çalışmadaki optimum gazlaştırma sıcaklığı 820°C olarak bulunmuştur (Vélez ve diğ., 2009).

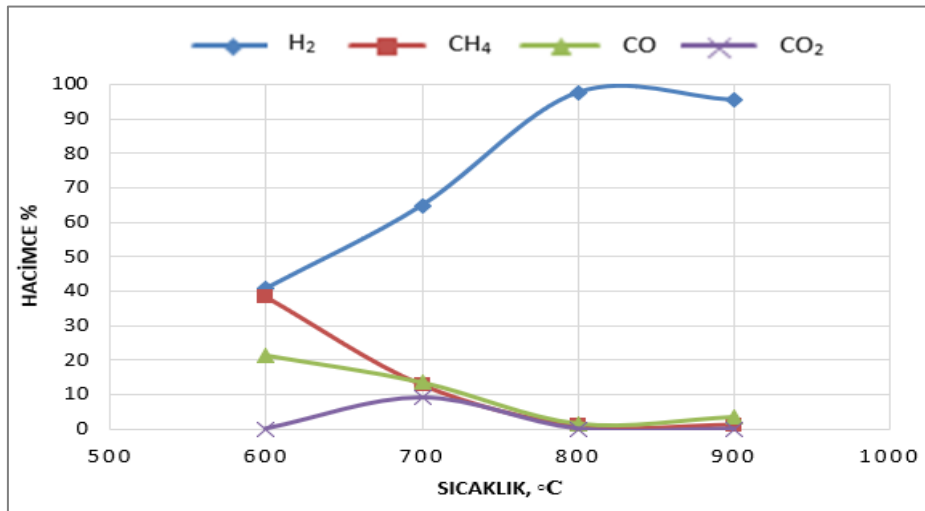
Yine bir kömür gazlaştırma çalışmasında Fermosa ve diğ., bitümlü kömürü 850-1000°C arasında akışkan yatakta buhar-oksijen karışımı ile gazlaştırmıştır. Çalışmada sıcaklık arttıkça H_2 konsantrasyonu da artış göstermiştir (Fermoso ve diğ., 2009). Biyokütle gazlaştırma çalışmalarında yine sıcaklığın H_2 konsantrasyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Almeida ve diğ. yaptıkları çalışmada pirinayı hava ile akışkan yatakta gazlaştırmışlardır. 700-900°C arasında çalışmışlar ve optimum gazlaştırma sıcaklığının 885°C olduğunu belirtmişlerdir. Sıcaklık arttıkça H_2 konsantrasyonu da artmıştır (Almeida ve diğ., 2019). Hofbauer ve diğ. çalışmalarında ağaç kabuğu ve atıklarını 700-850°C’de

gazlaştırmıştır. Sıcaklık ile birlikte H_2 konsantrasyonu da artmış ve optimum sıcaklık $800^\circ C$ olarak bulunmuştur (Hofbauer ve Rauch, 2000).

Saf linyitten elde edilen sentez gazında H_2 konsantrasyonunun daha yüksek olmasının sebebi linyitteki sabit karbon miktarının (%35,31) pirinadan (%19,91) daha yüksek olmasıdır (Bkz. Çizelge 6.1). Feroso ve diğ. farklı rankteki kömürlerin su buharı gazlaştırması çalışmasında, daha yüksek karbon içeriğine sahip yakıtların buharla reaksiyona girmesi ve reaktivite göstermesinin daha yüksek olasılığa sahip olduğunu böylece H_2 konsantrasyonunun daha yüksek olabileceğini ifade etmiştir (Feroso ve diğ., 2010).



Şekil 7.7. %100 linyit beslemesi için sıcaklığın etkisi



Şekil 7.8. %100 pirina beslemesi için sıcaklığın etkisi

Optimum sıcaklıktan daha yüksek sıcaklığa çıkıldığında hem linyit hem de pirina gazlaştırmasındaki sentez gazı içeriğindeki H_2 konsantrasyonunda düşüş olduğu görülmüştür. $800^\circ C$ 'den sonra artan sıcaklıklarda su gazı reaksiyonu yavaşlayıp Boudouard reaksiyonu hızlanmaktadır. Boudouard reaksiyonu ile yakıttaki karbon, CO_2 ile reaksiyona girerek CO gazı açığa çıkarmaktadır.

CO ve CO_2 konsantrasyonları arasında önemli bir denge söz konusudur. Su gazı reaksiyonu ile üretilen CO'nun su gazı yönlendirme reaksiyonunda su buharı ile harcanması beklenmektedir. Su gazı yönlendirme reaksiyonu termodinamik olarak denge sınırlamalı ve ekzotermik bir reaksiyondur. Sıcaklık arttıkça denge sabiti azalırken kinetik olarak reaksiyon hızı artmaktadır (Basu,2010:125;2006:97). Bu durumda da su gazı yönlendirme reaksiyonu ile sentez gazındaki H_2 konsantrasyonuna destek olunması söz konusudur. Pinto ve diğ., $800^\circ C$ 'deki dolomitli ve Nikel katalizörlü sabit yataktan CO konsantrasyonu yüksek sentez gazı geçirmişler ve beslemede su buharı bulunduğunu belirtmişlerdir. Sabit yataktan çıkan gazda CO konsantrasyonu azalmış CO_2 ve H_2 konsantrasyonu artmıştır. Gazlaştırma sırasında beslemede fazla su buharı bulunması halinde su gazı yönlendirme reaksiyonunun gerçekleşme ihtimalinin yüksek olduğu belirtilmiştir. Yatak sıcaklığının da su gazı yönlendirme reaksiyonunun gerçekleşmesinde destekleyici rol oynadığını ifade etmişlerdir (Pinto ve diğ., 2009).

Ayrıca, su gazı yönlendirme reaksiyonu ile üretilen CO_2 , artan sıcaklık etkisi ile Boudouard reaksiyonunda tekrar harcanmaktadır. CO ve CO_2 gazları arasındaki denge ilişkisi oldukça karmaşıktır. Diğer bir taraftan, yakıttaki oksijen bileşimi CO ve CO_2 gazlarının oluşumunu oksidasyon reaksiyonları nedeniyle etkilemektedir. Yatakta oksijen varlığı, yakıtın tam (Eş 7.1) ve kısmi yanma (Eş. 7.2) reaksiyonları ile de CO ve CO_2 gazları oluşturmaya neden olur. Pirinadaki oksijen miktarı %32,33 iken linyitte %7,97'dir (Uysal,2015; Hammad,2016)). Pirinanın gazlaştırılmasında CO konsantrasyonları incelendiğinde, linyit gazlaştırmasına göre daha aktif bir hareketlenme olduğu rahatlıkla söylenebilir.

Tam yanma



Kısmi yanma



Saf linyitin gazlaştırılmasında CH₄ oluşumu hiç gözlenmemişken saf pirininin gazlaştırma sonuçlarına bakıldığında yüksek oranda CH₄ oluşumu gözlenmiştir. Bu durumun sebebi, pirinadaki uçucu madde miktarının (%69,62) linyitteki uçucu madde miktarından (%37,24) çok daha fazla olmasıdır (Bkz. Çizelge 6.1). Ayrıca, yakıttaki elementel hidrojen ne kadar fazla ise karbon ile reaksiyona girerek CH₄ oluşturma eğilimi daha fazla olmaktadır.

Yakıt bileşiminde uçucu madde miktarı arttığında sentez gazındaki CH₄ gazı daha çok üretilmektedir. CH₄ gazı yatakta temel olarak piroliz esnasında, metanlaşma reaksiyonu ile ve gazlaştırmaya göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir (Emami-Taba ve diğ., 2013). Pirinaya ait analiz sonuçlarına bakıldığında (Çizelge 7.1), 600°C ve 700°C gibi düşük gazlaştırma sıcaklıklarındaki CH₄ konsantrasyonlarının yüksek sıcaklıklardakinden daha fazla olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda karbon, metanlaşma reaksiyonu ile CH₄ oluşturarak büyük oranda tüketilmiştir. Artan sıcaklığın etkisi ile metanın buharla reformlanması sayesinde CH₄ tüketilmiş ve konsantrasyonu düşmüştür. Reformlanma reaksiyonunun gerçekleşmesi sıcaklığın artışı ile dengenin ürünler tarafına kayması ile açıklanabilir. 700°C'den itibaren eğer ki ortamda CH₄ gazı bulunursa ilk önce buhar reformlama reaksiyonunun gerçekleşmesi beklenmektedir. Bu durumun sentez gazındaki H₂ konsantrasyonunu da arttırması söz konusudur.

Pirinadaki düşük karbon yüzdesi sebebi ile daha düşük konsantrasyonlarda H₂ üretimi gerçekleşmesi beklenen bir durumdur. Ancak, sıcaklığın artması ile CH₄ tüketiminin gerçekleştiği ve sentez gazındaki H₂ konsantrasyonunu arttırdığı analiz sonuçlarına bakılarak söylenebilir.

7.3. Laboratuvar Ölçekli Akışkan Yataklı Sistemde Pirina-Linyit Karışımlarının Birlikte Gazlaştırma Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Birlikte gazlaştırma, özellikle çeşitli kömür türleri ile çeşitli biyokütlelerin gazlaştırılmasına dayanmaktadır. Her kömür ile her biyokütle birlikte gazlaşmada aynı davranışı göstermemektedir. Çeşitli biyokütleler sentez gazındaki H₂ konsantrasyonunu artırırken bazıları da azaltabilmektedir. Bunun yanı sıra, bazı biyokütle çeşitleri de sentez

gazındaki CH₄ ve hidrokarbonların gazların konsantrasyonunu arttırarak üretilen gazın verimini de arttırmaktadır. Bu durum, kömür ile biyokütlenin birlikte gazlaşma davranışını sergilemektedir.

Kullanılan kömür ile seçilen biyokütle arasında gazlaşma davranışının belirlenmesi, üretilen sentez gazının özelliklerini de etkilemektedir. Birlikte gazlaştırma proseslerinde kömür-biyokütle davranışının belirlenmesinin yanında yakıt katılacak olan biyokütle miktarı da önemlidir. Yakıttaki biyokütle miktarının artması ya da azalması da sentez gazındaki bileşimin ve verimin değişmesi ile sonuçlanmaktadır.

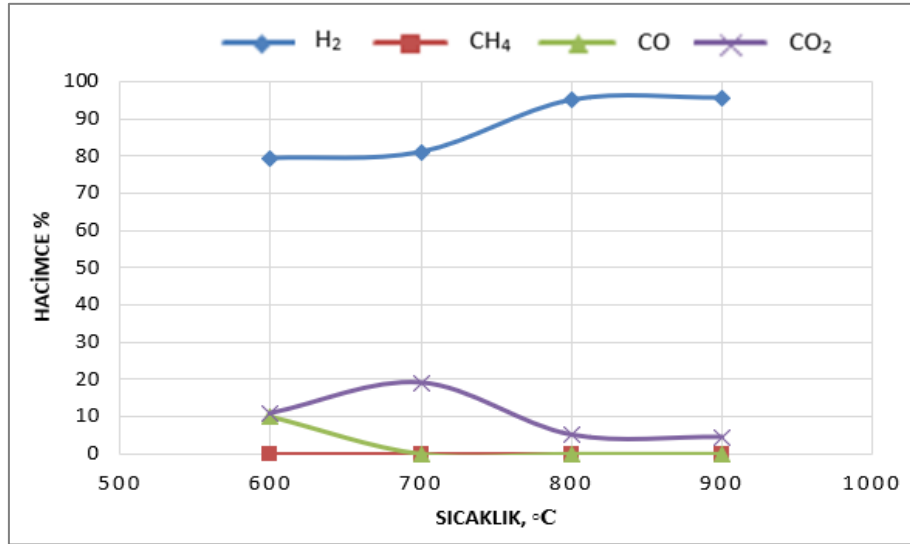
Yapılan çalışmada, Tunçbilek linyiti ve pirinanın birlikte gazlaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde, kömüre eklenen biyokütle miktarının sentez gazındaki bileşenlere etkisi incelenmiştir. Ayrıca, Tunçbilek linyiti ile pirinanın birlikte gazlaşma davranışı da belirlenmiştir.

Gazlaştırma, akışkan yatakta yapılmış olup yakıtta kütlece %25, %50 ve %75 oranında pirina, linyit ile karıştırılmıştır. Optimum buhar/yakıt oranı 0,7 olarak modelleme çalışması ile belirlediğinden (Bkz. Kısım 7.1.) karışım besleme hızı 10 g/dk ve su buharı akış hızı 7 g/dk olarak ayarlanmıştır. Gazlaştırma 600-900°C sıcaklık aralığında yapılmıştır. %25, %50 ve %75 pirina içeren yakıt karışımlarının gazlaştırılması sonucu elde edilen sentez gazlarının analizleri gaz kromatografi cihazı ile yapılmıştır.

Karışımlara ait analiz sonuçları Çizelge 7.3, Çizelge 7.4 ve Çizelge 7.5'te verilmiştir. Karışımlara ait üretilen sentez gazındaki bileşimlerin sıcaklıkla davranışı Şekil 7.9, Şekil 7.10 ve Şekil 7.11'de sunulmuştur.

Çizelge 7.3. Kütlece %25 pirina- %75 linyit karışımına ait analiz sonuçları

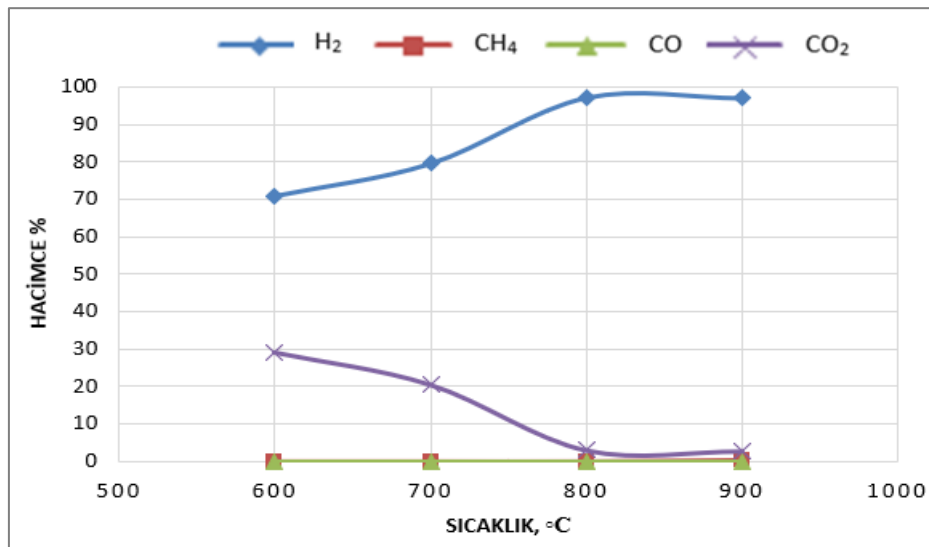
%	600°C	700°C	800°C	900°C
H ₂	79,42	81,05	95,05	95,65
CH ₄	0	0	0	0
CO	9,88	0	0	0
CO ₂	10,70	18,95	4,95	4,35



Şekil 7.9. %25 pirina- %75 linyit beslemesi için sıcaklığın etkisi

Çizelge 7.4. Kütlece %50 pirina- %50 linyit karışımına ait analiz sonuçları

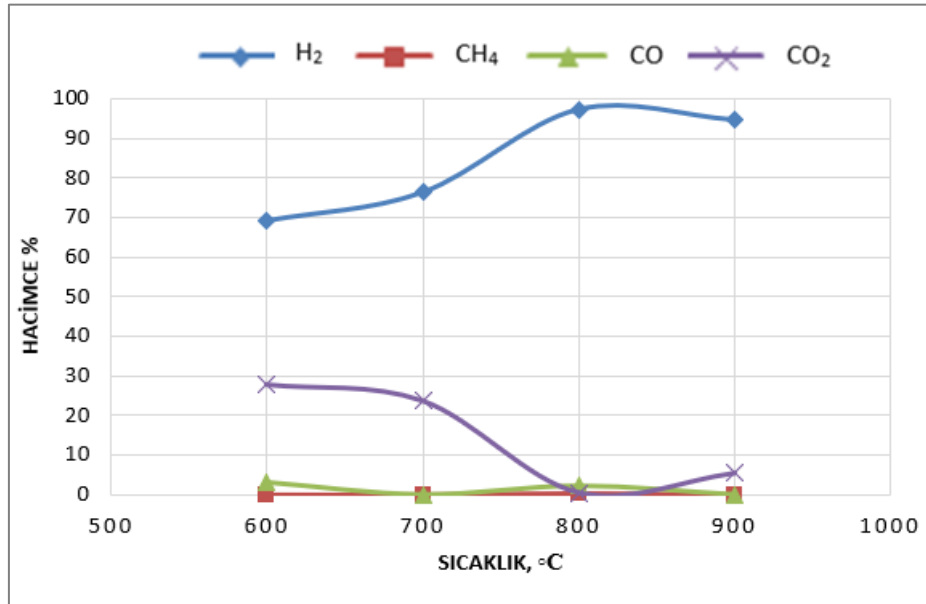
%	600°C	700°C	800°C	900°C
H ₂	70,90	79,53	97,09	96,99
CH ₄	0	0	0	0,36
CO	0	0	0	0
CO ₂	29,10	20,47	2,91	2,65



Şekil 7.10. %50 pirina- %50 linyit beslemesi için sıcaklığın etkisi

Çizelge 7.5. Kütlece %75 pirina- %25 linyit karışımına ait analiz sonuçları

%	600°C	700°C	800°C	900°C
H ₂	69,33	76,46	97,31	94,67
CH ₄	0	0	0,08	0
CO	3,07	0	2,20	0
CO ₂	27,60	23,54	0,41	5,33



Şekil 7.11. %75 pirina-%25 linyit beslemesi için sıcaklığın etkisi

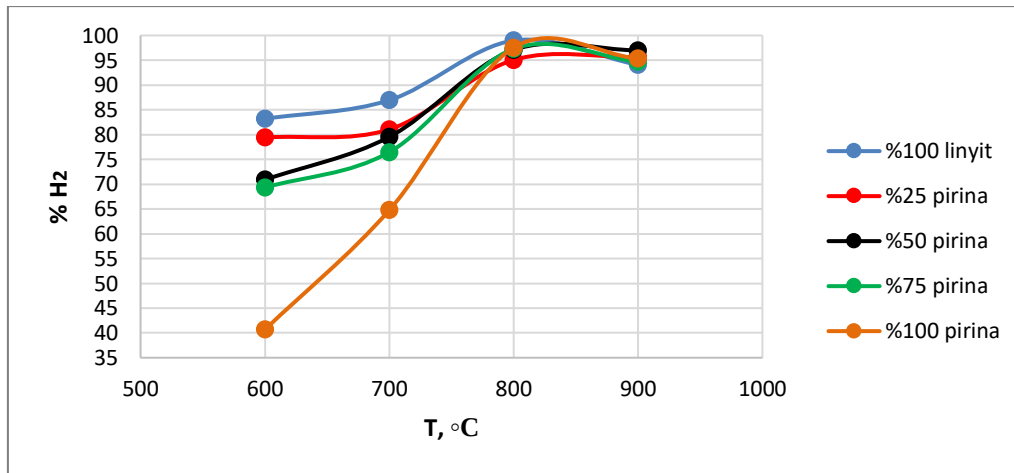
Birlikte gazlaştırma deneylerinde, gazlaştırma sıcaklığı arttıkça sentez gazındaki H₂ konsantrasyonu 600-800°C arasında artış göstermiştir. %25, %50 ve %75 pirina içeren karışımların optimum gazlaştırma sıcaklığı 800°C olarak belirlenmiştir. Optimum sıcaklıkta kütlece %25'lik pirina içeren karışımdan üretilen sentez gazındaki H₂ konsantrasyonu %95, kütlece %50'lik karışımın %97 ve kütlece %75'lik karışımın ise %97,3 olarak bulunmuştur. 900°C'de ise H₂ konsantrasyonlarında aşırı bir düşüş söz konusu olmamakla birlikte pirina ve linyitin birlikte gazlaştırılması için 900 °C'ye çıkılması gereksiz enerji harcanmasına yol açacaktır.

Karışım oranının sentez gazındaki H₂ konsantrasyonuna etkisi incelendiğinde, linyite eklenen pirina miktarı arttıkça H₂ konsantrasyonu (600°C ve 700°C'lerde olmak üzere) azalmıştır. Bu etki Şekil 7.12'de rahatlıkla görülebilir. Karışım oranlarına ait elde edilen

H₂ konsantrasyonları, %100 linyit ve %100 pirina beslemelerine ait H₂ konsantrasyon değerleri arasında elde edilmiştir. Biyokütlelerde büyük çoğunlukla uçucu madde miktarı kömürden daha yüksektir. Bu durum gazlaştırma sırasında uçucu maddelerin yakıttan uzaklaşabilmesi için enerji gerektirir. Bunun sonucu olarak da gazlaştırıcı sıcaklığı düşer. Yakıt karışımlarındaki biyokütle yüzdelerinin artması ile biyokütledeki yüksek uçucu madde sonucu olarak düşük sıcaklıklar nedeniyle H₂ üretiminin azaldığı belirtilmiştir (Emami-Taba,2013; Mallick,2017). Kütlece %100'lük linyit ve pirina beslemeleri ile karışımların içerdiği uçucu madde miktarlarına bakıldığında sıralamanın aşağıdaki gibi olduğu görülmüştür:

- % 100'lük linyit < %25'lik pirina karışımı < %50'lik pirina karışımı < %75'lik pirina karışımı < %100'lük pirina
- 3,7 g < 4,53 g < 5,34 g < 6,15 g < 6,96 g

Linyite pirina eklemesi yapıldıkça yakıttaki uçucu madde miktarı da artmıştır. Uçucu madde miktarı en az olan pirina-linyit karışımı %25'lik karışımdır ve en yüksek H₂ konsantrasyonları %25'lik karışım oranında elde edilmiştir. En düşük H₂ konsantrasyonları %75'lik karışım oranı sonucu elde edilmiştir. %50'lik karışım oranının sonuçları ise %25 ve %75'lik karışım oranları sonuçlarının arasında yer almıştır. Bahsedilen bu etkiler 600-700°C'deki gazlaştırma sıcaklıklarında gözlenmiş olup Şekil 7.12'de sunulmuştur.



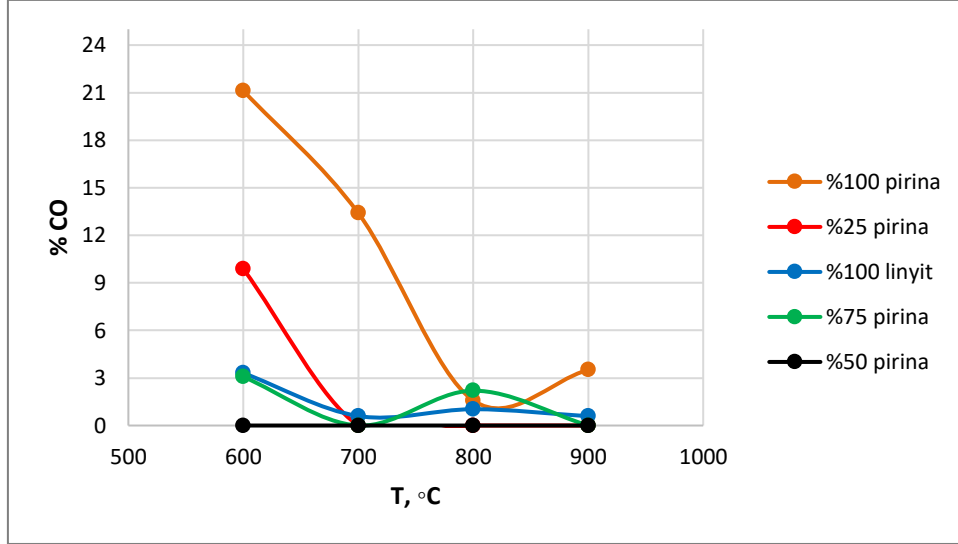
Şekil 7.12. Karışım oranının H₂ konsantrasyonuna etkisi

600°C ve 700°C sabit gazlaştırma sıcaklığında %100 pirina beslemesi sonucu sentez gazındaki H₂ konsantrasyonu sırasıyla %40,6 ve %64,7'dir. Bu sonuçlar deneylerde

üretilebilen sentez gazında elde edilen en düşük H_2 konsantrasyonlarıdır. Pirinanın tek başına gazlaştırılması yerine kömür ile birlikte gazlaştırılması sonucunda elde edilen en düşük H_2 konsantrasyonu ise 600 °C’de %69,3 (%75’lik karışım için) olmuştur. 700°C’de ise pirinanın tek başına gazlaşması sonucu üretilebilen H_2 %64,7 iken karışım etkisindeki gazlaştırmalarda üretilen en düşük H_2 konsantrasyonu ise %76,4’tür. Buna göre, yapılan gazlaştırma deneylerinde hidrojen zengin sentez gazı üretimi amaçlandığından H_2 konsantrasyonlarının %65 altına düşmesi tercih edilmeyecektir. Çünkü, H_2/CO oranının 2’den daha düşük olması metanol gibi çeşitli kimyasalların üretilebilmesi için istenmemektedir. Bu amaçla, pirinanın tek başına gazlaşma sonuçları referans alındığında gazlaştırmada en düşük sıcaklık 700°C olarak seçilmelidir. Minimum gazlaştırma sıcaklığının yanı sıra, pirina-linyit karışımlarındaki pirina oranı en fazla %75 olmalıdır. Ayrıca, pirina ile Tunçbilek linyitinin 600-900°C aralığındaki akışkan yatakta birlikte gazlaşma davranışı da deneyler sayesinde belirlenmiştir. Birlikte gazlaştırma deneyleri sonucunda, linyit ve pirinanın birlikte gazlaştırma davranışında her ne kadar pirina ilavesi H_2 konsantrasyonunu düşürücü etki yapsa da H_2/CO oranlarına bakıldığında hidrojen zengin sentez gazı üretiminde linyite pirina ilavesi engelleyici bir durum değildir.

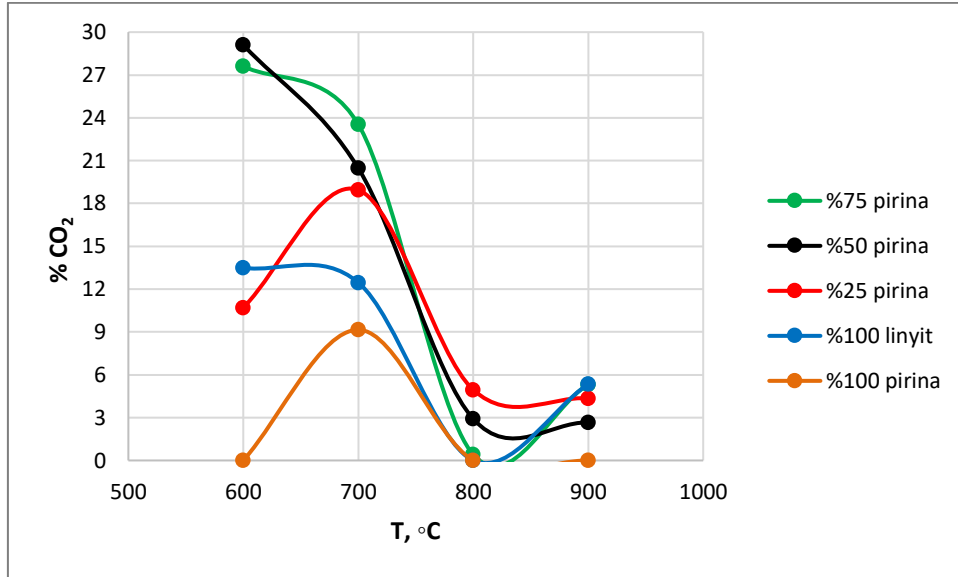
Literatüre bakıldığında, çeşitli kömür türlerine biyokütle ilavesi yapıldığında sentez gazındaki H_2 konsantrasyonunda düşüşün olduğunu belirten çalışmalar mevcuttur. Andre ve diğerlerinin yapmış olduğu çalışmada, zeytin yağı üretiminden elde edilen küspe ile Puertollano kömürü akışkan yatakta birlikte gazlaştırılmıştır. Buhar-hava karışımı gazlaştırıcı akışkan olarak kullanılmıştır. Gazlaştırma sıcaklığı 730-900°C arasındadır. Kömüre küspe ilavesi %70’e kadar olan oranlarda yapılmıştır. Çalışma sonucunda, 850°C’deki gazlaştırmalarda yakıttaki küspe miktarı arttıkça H_2 konsantrasyonun düştüğü belirtilmiştir. %40 oranına kadar olan küspe ilavelerinde gazlaştırıcıda herhangi bir işletme probleminin yaşanmadığı ifade edilmiştir (André ve diğ., 2005). Yapılan diğer bir çalışmada Pinto ve diğ. akışkan yatakta Puertollano ve Colombian kömürleri ile RDF, çam, zeytin küspesi ve polietilenden oluşan belirli oranlardaki karışımları akışkan yatakta buhar-hava karışımı ile gazlaştırmıştır. Yapılan çalışma sonucunda her iki kömür çeşidinin de polietilen ve biyoküteller ile birlikte gazlaşması sonucu H_2 konsantrasyonlarında düşüş olduğu belirtilmiştir (Pinto ve diğ., 2009). Sabit yataklı bir gazlaştırıcıdaki çalışmada ise Muila kömürü ile Japon sediri ağacı birlikte gazlaştırılmıştır. Karışımdaki sedir miktarı arttıkça H_2 konsantrasyonu düşmüştür (Kumabe ve diğ. , 2007).

Birlikte gazlaştırmada elde edilen sentez gazında CO konsantrasyonlarına bakıldığında çok fazla hareketlilik olduğu söylenemez. En yüksek CO konsantrasyonu, 600°C’de %25’lik pirina karışımında %9,8 olarak belirlenmiştir (Şekil 7.13). Su gazı reaksiyonu sonucu üretilen CO gazının su gazı yönlendirme reaksiyonu ile harcanması ve H₂ konsantrasyonuna destekleyici olduğu ifade edilebilir.



Şekil 7.13. Karışım oranının CO konsantrasyonuna etkisi

CO₂ konsantrasyonları incelendiğinde tüm yakıt şartları için CO konsantrasyonlarından çok daha fazla olduğu görülmüştür. Su gazı yönlendirme reaksiyonu sonucu tüketilen CO’ye karşılık CO₂ üretimi söz konusudur. Artan sıcaklıklarda 700-800°C arasında CO₂ konsantrasyonları büyük bir düşüş göstermiştir (Şekil 7.14). Bu durumun sebebi, termodinamik koşulların elverişliliği ile Boudouard reaksiyonunda CO₂ tüketiminin gerçekleşmiş olmasıdır. Karışım oranı etkileri incelendiğinde sentez gazında CH₄ oluşumu gözlenmemiştir. Bu durumun birinci nedeni gazlaştırma sıcaklıklarının metanlaşma reaksiyonu için termodinamik olarak yüksek olmasıdır. İkinci olası neden ise pirina eklemesi sonucu oluşabilecek CH₄’ın sıcaklığın artması ile reformlama reaksiyonunda harcanmış olma ihtimalidir.



Şekil 7.14. Karışım oranının CO₂ konsantrasyonuna etkisi

7.3.1. Pirinadaki alkali metal içeriğinin katalitik etkisinin değerlendirilmesi

Biyokütle ile kömürün birlikte gazlaşma davranışının belirlenmesinde önemli rol alan etmenlerden biri de biyokütledeki alkali ve toprak alkali metaller ile kömürdeki Al ve Si içeriğidir. Gazlaştırma proseslerinde sıcaklık her ne kadar piroliz aşaması için daha yüksek olsa da katı beslemenin yatağa girişinden hemen sonra çok hızlı bir şekilde partiküller uçucularını kaybederler. Bunun sonucunda katı partikülden geriye kalan şey malzemenin temel yapısıdır. Bu temel yapının gözenek özellikleri ve gazlaşabilme yeteneği aslında piroliz sırasında belirlenmiş olur. Piroliz sırasında meydana gelen gözenekli yapının gazlaşabilmesi için biyokütlerdeki alkali ve toprak alkali metal içeriklerinin ve kömür külündeki minerallerin katalitik etkileri literatürde hem deneysel gazlaştırma çalışmalarında hem de termogravimetrik analiz yöntem ile araştırılmaktadır.

Kömür ve biyokütlenin gazlaştırma çalışmalarına bakıldığında genel olarak yakıt külündeki inorganik maddelerin katalitik etkileri olduğu belirtilmiştir. Masnadi yaptığı çalışmada, kömür gazlaştırılmasında bu inorganik maddeleri alkali metaller, toprak alkali metaller ve geçiş metalleri olmak üzere üç grupta toplamıştır (Masnadi, 2014). Tek başına kömür gazlaştırması yapılan çalışmalarda alkali metal karbonatların kömür gazlaştırması üzerindeki olumlu etkilerinden bahsedilmiştir (McKee, 1983; McKee ve Chatterji, 1975). Alkali metal karbonatların katalitik etkileri genel olarak Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃ bileşiklerinin kullanımı ile belirlenmiştir. Kwon ve diğ. yaptıkları çalışmada linyitin buhar

ile gazlaştırılmasında Li_2CO_3 , Na_2CO_3 ve K_2CO_3 'ı katalizör olarak kullanmıştır. 700-800 °C'de yapılan gazlaştırma çalışmalarında katalitik aktivitenin $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Li}_2\text{CO}_3$ şeklinde olduğunu belirtmişlerdir (Kwon ve diğ., 1989). Liu ve diğerlerinin çalışmasında katalitik kömür gazlaştırma sistemlerinde alkali metal karbonatların ve alkali metallerin katalizör olarak kullanımının etkili olduğu belirtilmiştir. Ayrıca K ve Na'nın toprak alkali metal olan Ca ve Mg'dan daha iyi katalitik aktiviteye sahip olduğu da vurgulanmıştır (Liu ve diğ., 2017). Birlikte gazlaştırma çalışmalarında ise biyokütledeki alkali metallerin pozitif katalitik etkileri kömür külündeki mineral maddeler tarafından engellenebilmektedir. Kömür külü biyokütle kaynaklarına göre daha fazla miktarda Al_2O_3 ve SiO_2 bileşikleri içermektedir. Kömür külündeki bu bileşikler biyokütledeki alkali metaller ile reaksiyona girerek katalitik etkiyi inhibe edici özellikteki alümina silikatların (KAlSiO_4 , KAlSi_3O_8 ve $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) oluşumuna neden olmaktadır (Habibi ve diğ., 2013; Mallick ve diğ., 2017).

Tunçbilek linyiti ve pirinanın birlikte gazlaştırma deneylerinde, pirina-lyinit karışımlarından elde edilen sentez gazındaki H_2 konsantrasyonları, %100 pirina beslemesi sonucu üretilen H_2 konsantrasyonlarından çok daha yüksektir. Özellikle 600°C ve 700°C'lerde %25, %50 ve %75 oranında pirina içeren karışımlardan elde edilen sentez gazında %70'in üzerinde H_2 gazı üretimi yapılabildiği görülmektedir. Düşük gazlaştırma sıcaklıklarına rağmen yüksek H_2 konsantrasyonu elde edilebilmesinde pirinadaki alkali ve toprak alkali metallerin pozitif katalitik etkisinin olduğu söylenebilir. Pirina ve linyitin içerdiği metal miktarları incelendiğinde (Bkz. Çizelge 6.2) pirinadaki K, Na, Ca miktarlarının linyitten çok daha fazla olduğu görülmektedir. Biyokütledeki alkali metallerin katalitik etkisini gözlemek için yakıttaki K/Al ve K/Si oranlarının değerlendirilmesi gerektiği belirtilmiştir. Özellikle K/Al oranının 1'e yakın ve büyük olduğu durumlarda K'un pozitif katalitik etkisinden bahsedilebileceği yapılan çalışmalarda ifade edilmiştir (Masnadi ve diğ., 2015). Deneylerde kullanılan pirina-lyinit karışımlarının içerdiği K/Al ve K/Si oranları aşağıda verilmiştir:

- %25'lik karışım için K/Al : 0,34 K/Si : 0,16
- %50'lik karışım için K/Al : 0,65 K/Si : 0,26
- %75'lik karışım için K/Al : 1,17 K/Si : 0,36

Karışımındaki linyit miktarı arttıkça kömür külündeki yüksek Si oranı nedeniyle K/Si oranı azalmaktadır. Ancak, oranın 1'e yakın olmaması pirinadan gelen K'un silikat bileşiklerine bağlanarak deaktive olmasını engellemiştir. Diğer bir yandan, karışımındaki pirina miktarı arttıkça K miktarı da artmaktadır. %25'lik karışımın gazlaşma davranışı incelendiğinde, içerdiği karbon miktarı en yüksek olan karışım oranının bu oran olduğu ve yüksek karbon oranının gazlaşmayı her şeyden önce olumlu etkilediği rahatlıkla söylenebilir. K/Al oranı %25'lik karışımında düşük olsa da K/Si oranı da 1'e yakın değildir. Karışımındaki K miktarını inhibe edici miktarda Si bulunmamaktadır. %50'lik ve %75'lik karışımlardaki karbon miktarı %25'lik karışıma göre daha düşük olsa da K/Al oranının, %50'lik karışım için 0,65 %75'lik karışım için de 1,17 olması birlikte gazlaştırmada pozitif katalitik etkinin varlığını doğrular niteliktedir. Literatürde yapılan birlikte gazlaştırma deneylerinde de biyokütledeki alkali metal varlığının pozitif katalitik etkisi rapor edilmiştir. Öyleki, bir birlikte gazlaştırma çalışmasında, petrol koku ve çam pelletleri kabarcıklı akışkan yatakta ve termogravimetrik olarak gazlaştırılmıştır. Çalışma sıcaklığı 800-900°C ve gazlaştırıcı akışkan oksijendir. Termogravimetrik analiz sonuçlarına bakıldığında, kokun tek başına gazlaşma hızı biyokütle ile karıştırıldığı karışımların gazlaşma hızından daha düşüktür. Biyokütle külünde %65'ten daha fazla alkali ve toprak alkali metal varlığı söz konusudur. Bu durum, birlikte gazlaştırmada biyokütlenin katalizör etkisi gösterdiğini ifade etmiştir (Nemanova ve diğ., 2014). Başka bir deneysel çalışmada ise Skoulou ve diğ. akışkan yatakta hava ile pirinayı gazlaştırmıştır. Çalışma sıcaklığı 750-850°C arasındadır. Çalışma sonucunda pirinadaki alkali içeriğinin gazlaştırma sırasında pozitif katalitik etkide bulunduğu belirtilmiştir (Skoulou ve diğ., 2008). Alkali metallerin katalitik etkisi yapılan bu tez çalışmasında da aynı şekilde gözlenmiştir.

8. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında öncelikle Tunçbilek linyiti ve pirinin su buharı ile gazlaştırılması teorik olarak modellenmiştir. Modelleme çalışmasında, sıcaklığın ve buhar/yakıt oranının sentez gazı bileşimindeki H_2 konsantrasyonuna etkileri belirlenmiştir. Buna göre:

- Hem Tunçbilek linyiti hem de pirinin tek başına gazlaştırılması modelinde sıcaklık arttıkça sentez gazı bileşimindeki H_2 konsantrasyonu da artmıştır. CO konsantrasyonu ise sıcaklık arttıkça azalmıştır.
- Hidrojence zengin sentez gazı üretimi yapılması amaçlandığında H_2/CO oranının 2'ye yakın değerlerde elde edilebilmesi için optimum gazlaştırma sıcaklığı her iki yakıt için de $800^\circ C$ olarak belirlenmiştir.
- Buhar/yakıt oranı arttıkça sentez gazındaki H_2 konsantrasyonu da artmıştır. Tunçbilek linyiti gazlaştırıldığında optimum buhar/yakıt oranının 0,6-0,8 aralığında, pirina gazlaştırıldığında optimum buhar/yakıt oranının 0,5-0,7 aralığında seçilebileceği belirlenmiştir.
- Tunçbilek linyiti ve pirinadan üretilen sentez gazında CO yüzdeleri de yüksektir. CO oranı yüksek sentez gazı shift reaktörlerine gönderilirse su gazı yönlendirme reaksiyonu sayesinde H_2 konsantrasyonları daha da arttırılabilir.

Deneysel çalışmalar kapsamında, Tunçbilek linyiti ve pirina akışkan yatakta su buharı ile gazlaştırılmıştır. Çalışmalarda Tunçbilek linyiti ve pirina tek başına gazlaştırıldıktan sonra kütlece %25, %50 ve %75'lik pirina-lyinit karışımları gazlaştırılmıştır. Çalışmada sıcaklığın ve karışımdaki pirina miktarının sentez gazındaki H_2 konsantrasyonuna etkileri incelenmiştir. Ayrıca, Tunçbilek linyiti ve pirinin birlikte gazlaşabilme davranışı belirlenmiştir.

- Her iki yakıtın da tek başına gazlaştırılmasında sıcaklık arttıkça ($600-800^\circ C$ arasında) sentez gazındaki H_2 konsantrasyonu da artış göstermiştir.
- Hem Tunçbilek linyiti hem de pirinin tek başına gazlaştırılmasındaki optimum gazlaştırma sıcaklığı $800^\circ C$ olarak belirlenmiştir.
- Tek başına gazlaştırmada optimum sıcaklığın yanı sıra yakıtın bileşimi de son derece önemlidir. Tunçbilek linyitindeki sabit karbon miktarının pirinadan daha yüksek olması, optimum sıcaklığın altındaki koşullarda bile pirina gazlaştırmasından daha yüksek H_2 konsantrasyonları elde edilmesi ile sonuçlanmıştır. Yakıttaki karbon miktarının yüksek olması, gazlaştırma reaksiyonlarındaki karbon dönüşümünün gerçekleşmesini destekleyen en büyük etmendir.

- Birlikte gazlaştırmada her karışım için, sıcaklık arttığında (600-800°C) üretilen sentez gazındaki H_2 konsantrasyonu da artmıştır.
- Tüm yakıt karışımlarının gazlaştırılmasında optimum gazlaştırma sıcaklığı 800°C olarak belirlenmiştir.
- Yakıttaki uçucu maddelerin uzaklaşabilmesi için enerji gerekmektedir ve bu durum gazlaştırıcının sıcaklığını düşürür. Bu nedenle, birlikte gazlaştırmada karışımdaki pirina miktarı arttıkça 600°C ve 700°C’de sentez gazındaki H_2 konsantrasyonlarında düşüş olduğu belirlenmiştir.
- Birlikte gazlaştırmada, 600°C ve 700°C’deki etkiler incelendiğinde sentez gazındaki H_2 konsantrasyonunun her karışım oranındaki yakıt için %65 altına düşmediği gözlenmiştir. Hidrojence zengin sentez gazı üretimi için, yakıt karışımında maksimum %75 pirina bulunması ve gazlaştırma sıcaklığının en az 700°C olması gerektiği belirlenmiştir.
- Üretilcek sentez gazının ne amaçla kullanılacağı dikkate alınarak Tunçbilek linyiti ve pirina gazlaştırılması için 700-800°C arasında gazlaştırma yapılması uygun bulunmuştur.
- Tunçbilek linyiti ve pirinanın birlikte gazlaşmasında pirinadaki alkali metal içeriğinin pozitif katalitik etkide bulunduğu belirlenmiştir. Yakıt karışımındaki pirina miktarı arttıkça potasyum miktarı da artmış ve K/Al oranları da 1’e yaklaşmıştır. K/Al oranının 1’e yaklaşması ve K/Si oranlarının düşük olması, yakıtı deaktive edebilecek alüminasilikat oluşumu engellenmiştir.

Tunçbilek linyiti ve pirinanın gazlaştırma prosesinde ham madde olarak kullanılması değerlendirildiğinde:

- Çok açık şekilde görülmektedir ki pirinanın akışkan yatakta su buharı ile gazlaştırılması sayesinde yüksek H_2 içeriğine sahip sentez gazı üretimi rahatlıkla yapılabilir. Bu da demektir ki ülkemizde biyokütle çeşidi olarak rahatlıkla bulunabilen pirinanın sentez gazı sayesinde enerjiye ve değerli kimyasallara dönüşümü son derece önemli ve dikkate değerdir.
- Tunçbilek linyiti ve pirinanın birlikte gazlaştırılması sayesinde, üretilen sentez gazındaki H_2 konsantrasyonu arttırılabilir ve gaz verimi yüksek gazlar elde edilebilir. Böylelikle, bir biyokütle kaynağı olan pirinanın sorunlu olan depolama işleminin ortadan kaldırılmasına bir çözüm sunulmuş olmaktadır.
- Biyokütle kaynaklarının çoğunun sezonluk olmaları dönüşüm işlemlerindeki sürekliliği kısıtlayan bir etmendir. Biyokütlenin fosil yakıtlarla birlikte gazlaştırılması sayesinde bu süreklilik sağlanmış olur. Pirinanın da daha çok üretildiği bölgelerde yerel kömür çeşitleri ile gazlaştırılması enerji üretimine yeni bir kaynak olarak sentez gazının girmesinin yolunu açabilir, bölgesel kalkınmaya destek verebilir.

- Yüksek nem ve düşük karbon içeriğine sahip olması nedeni ile tek başına gazlaştırması zor olan pirina, birlikte gazlaştırma sayesinde hem güvenilir hem de ekonomik ürünlere kolaylıkla dönüştürülebilir.
- Biyokütle- fosil yakıt gazlaştırılmasında biyokütlelerdeki alkali, toprak alkali, geçiş metalleri ve bunların kompleks yapıları pahalı katalizörler yerine kullanılabilecek değerli maddelerdir. Birlikte gazlaştırma prosesleri sayesinde dönüşümleri zor olan biyokütle ve fosil yakıt çeşitleri son derece ekonomik olarak katalitik gazlaştırmaya tabi tutulabilir.
- Birlikte gazlaştırma prosesinde pirinanın kullanımı onu atık olmaktan kurtarıp bir enerji ve ham madde kaynağına dönüştürmektedir. Böylelikle pirinanın bertarafı sağlanmış ve çevresel olarak katkısı son derece artmış olmaktadır.

9. ÖNERİLER

- Tunçbilek linyiti ve pirininin birlikte gazlaşma davranışı, farklı çalışma sıcaklıkları ve karışım oranları için termogravimetrik analiz ile belirlenebilir. Bu analiz yardımı ile gazlaştırma kinetiği belirlenebilir.
- Tunçbilek linyiti ile pirininin birlikte gazlaştırılma çalışması sabit yataklı bir reaktörde yapılabilir.
- Gazlaştırıcı akışkan olarak hava, CO₂ ve hava-buhar karışımı gibi farklı akışkanlar kullanılarak çalışma aynı deney parametreleri ile tekrarlanabilir.
- Tunçbilek linyiti farklı asit çözeltileri ile yıkanarak metal içeriği düşürülebilir ve yıkanmış linyit ile gazlaştırma çalışması yapılabilir.
- Ülkemizde bulunan diğer yerli linyit çeşitleri ve pirininin buhar ile birlikte gazlaştırma çalışmaları hem sabit yatak hem akışkan yatak reaktörde gerçekleştirilebilir.
- Yakıtın gazlaştırıcı akışkanla en iyi şekilde etkileşimini sağlamak için besleme noktasının konumu, yatağın gazlaşma bölgesine daha yakın şekilde tasarlanabilir.

KAYNAKLAR

- Ahmad, A. A., Zawawi, N. A., Kasim, F. H., Inayat, A., and Khasri, A. (2016). Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1333–1347.
- Akın, S. (2005). Biyokütle olarak pirinanın enerji üretiminde kullanılması. *Balıkesir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Balıkesir*, 1–4.
- Almeida, A., Neto, P., Pereira, I., Ribeiro, A., and Pilão, R. (2019). Effect of temperature on the gasification of olive bagasse particles. *Journal of the Energy Institute*, 92(1), 153–160.
- Amitin, A. V., Matyushin, I. G. and Gurevitch, D. A. (1968). Fluidization. *Tekhnologia Topliv i Mesel*, 3, 20.
- André, R. N., Pinto, F., Franco, C., Dias, M., Gulyurtlu, I., Matos, M. A. A., and Cabrita, I. (2005). Fluidised bed co-gasification of coal and olive oil industry wastes. *Fuel*, 84(12–13), 1635–1644.
- Arora, S., Prasad, R. (2016). An overview on dry reforming of methane: Strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts. *Royal Society of Chemistry Advances*, 6(110), 108668–108688.
- Barea, A. G., Leckner, B. (2010). Modeling of biomass gasification in fluidized bed. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 444–509.
- Basu, P. (2006). *Combustion and gasification in fluidized bed* (First Edition). Halifax-Nova Scotia: Taylor and Francis Group, 59-101.
- Basu, P. (2010). *Gasification theory and modeling of gasifiers* (First Edition). New York: Elsevier, 125-191.
- Baysal, Ö. (2007). *Akışkan yatak içerisindeki gaz-katı iki fazlı akışın hidrodinamiğinin sayısal olarak incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 7.
- Breault, R. W. (2010). Gasification processes old and new: A basic review of the major technologies. *Energies*, 3(2), 216–240.
- Brown, R. C., Lin, Q., and Norton, G. (2000). Catalytic effects observed during the co-gasification of coal and switchgrass. *Biomass and Bioenergy*, 18, 499–506.
- Chmielniak, T., Sciazko, M. (2003). Co-gasification of biomass and coal for methanol synthesis. *Applied Energy*, 74, 393–403.
- Cocco, R., Karri, S. B. R., and Knowlton, T. (2014). Introduction to fluidization. *Chemical Engineering Progress*, 110(11), 21–29.

- Daza, Y. A., Kuhn, J. N. (2016). CO₂ conversion by reverse water gas shift catalysis: Comparison of catalysts, mechanisms and their consequences for CO₂ conversion to liquid fuels. *Royal Society of Chemistry Advances*, 6(55), 49675–49691.
- Emami Taba, L., Irfan, M. F., Wan Daud, W. A. M., and Chakrabarti, M. H. (2012). The effect of temperature on various parameters in coal, biomass and CO-gasification: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5584–5596.
- Emami-Taba, L., Irfan, M. F., Wan Daud, W. M. A., and Chakrabarti, M. H. (2013). Fuel blending effects on the co-gasification of coal and biomass - A review. *Biomass and Bioenergy*, 57, 249–263.
- Fermoso, J., Arias, B., Plaza, M. G., Pevida, C., Rubiera, F., Pis, J. J., Garcia-Pena, F., and Casero, P. (2009). High-pressure co-gasification of coal with biomass and petroleum coke. *Fuel Processing Technology*, 90, 926–932.
- Fournol, A. B., Bergougnou, M. A. and Baker, C. G. S. (1973). Solid entrainment in a large gas fluidized bed, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 51, 401-404.
- Garcia-Perez, M., Chaala, A., Yang, J., and Roy, C. (2001). Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue part I thermogravimetric analysis. *Fuel*, 80(9), 1245–1258.
- Geldart, D. (1986). *Gas fluidization technology* (First Edition). Great Britain: Wiley-Interscience Publication, 1-153.
- Goyal, H. B., Seal, D., and Saxena, R. C. (2008). Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2), 504-517.
- Güngör, A., Özbayoğlu, M., Kasnakoğlu, C., Bıyıkoglu, A. and Uysal, B., Z. (2010). *Determination of air/fuel and steam/fuel ratio for coal gasification process to produce synthesis gas*. 2nd International Conference on Nuclear and Renewable Energy Resources, 1-5.
- Habibi, R., Kopyscinski, J., Masnadi, M. S., Lam, J., Grace, J. R., Mims, C. A., and Hill, J. M. (2013). Co-gasification of biomass and non-biomass feedstocks: Synergistic and inhibition effects of switchgrass mixed with sub-bituminous coal and fluid coke during CO₂ gasification. *Energy and Fuels*, 27(1), 494–500.
- Hammad, A.,E.,A., Nadirov, E., Uysal, D., Doğan, Ö., M., Uysal, B., Z. (2016). *Pirinadan su buhari gazlaştırmasıyla sentez gazı üretimi*. 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresinde sunuldu, İzmir.
- Hedden, K. (1961). *The formation of methane from hydrogen and carbon at high temperatures and pressures*. Proceedings of the Fifth Conference on Carbon'da sunuldu, 126.
- Hernandez, J. J., Aranda-Almansa, G., and Serrano, G. (2010). Co-gasification of biomass and coal-coke blends in an entrained flow gasifier: an experimental study. *Energy Fuels*, 24, 2479-88.

- Hofbauer, H., Rauch, R. (2000). *Hydrogen rich gas from biomass steam gasification*. 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry'de sunuldu, Sevilla, Spain.
- İnternet: Great Point Energy, *National Energy Technology Laboratory (NETL)*, URL: <https://www.netl.doe.gov/research/Coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/gpe>, Son Erişim Tarihi: 20.07.2020.
- İnternet: High Temperature Winkler Gasifier, *National Energy Technology Laboratory (NETL)*, URL: <https://www.netl.doe.gov/research/Coal/energysystems/gasification/gasifipedia/winkler>, Son Erişim Tarihi: 20.07.2020.
- İnternet: KBR Transport Gasifiers, *National Energy Technology Laboratory (NETL)*, URL: <https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/kbr>, Son Erişim Tarihi: 20.07.2020.
- İnternet: Pirina nedir ne için kullanılır, *Üçpınar Zeytincilik*, URL: <http://ucpınarzeytincilik.com/pirina-nedir-ne-icin-kullanilir/>, Son Erişim Tarihi: 06.10.2020
- İnternet: Temiz Kömür Teknolojileri, *Türkiye Kömür İşletmeleri (TKİ)*, URL: <http://www.tki.gov.tr/bilgi/komur/komur-teknolojileri/235>, Son Erişim Tarihi: 21.07.2020.
- İnternet: Total final consumption by source-World 1997-2017, *International Energy Agency (IEA)*. URL: <https://www.iea.org/data-and-statistics>, Son Erişim Tarihi: 20.06.2020.
- İnternet: U-Gas Gasifier, *National Energy Technology Laboratory (NETL)*, URL: <https://www.netl.doe.gov/research/Coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/ugas>, Son Erişim Tarihi: 20.07.2020.
- Kale, B. (2016). *Toz torbasız elektrik süpürgelerinde toz dağılımının sayısal modellenmesi ve toz haznesinin toz toplama veriminin belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 15.
- Koçer, N. N. ve Ünlü, A. (2007). Doğu Anadolu bölgesinin biyokütle potansiyeli ve enerji üretimi. *Fırat Üniversitesi Doğu Araştırmaları Dergisi*, 5(2), 175–180.
- Kumabe, K., Hanaoka, T., Fujimoto, S., Minowa, T., and Sakanishi, K. (2007). Co-gasification of woody biomass and coal with air and steam. *Fuel*, 86(5–6), 684–689.
- Kunii, D., Levenspiel, O. (1991). *Fluidization engineering* (Second Edition). ABD: Butterworth- Heinemann Series in Chemical Engineering, 2-479.
- Kural, O. (1998). *Kömür özellikleri, teknolojisi ve çevre ilişkileri* (1. Basım). İstanbul: Özgün Ofset Matbaacılık, 7-555.
- Kwon, T., W., Kim, J., R., Kim, S., D. and Park, W., H. (1989). Catalytic steam gasification of lignite char, *Fuel*, 68, 416-421.

- Lahijani, P., Zainal, Z. A., Mohammadi, M., and Mohamed, A. R. (2015). Conversion of the greenhouse gas CO₂ to the fuel gas CO via the Boudouard reaction: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 615–632.
- Li, K., Zhang, R. and Bi, J. (2010). Experimental study on syngas production by co-gasification of coal and biomass in a fluidized bed, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 2722-2726.
- Liu, X., Tu, Y., Xu, X. and Liu, Z. (2017). The development and research prospect on catalytic coal gasification, *The Italian Association of Chemical Engineering*, 61, 1165-70.
- Mallick, D., Mahanta, P., and Moholkar, V. S. (2017). Co-gasification of coal and biomass blends: Chemistry and Engineering. *Fuel*, 204, 106–128.
- Masnadi, M. S., Grace, J. R., Bi, X. T., Lim, C. J., and Ellis, N. (2015). From fossil fuels towards renewables: Inhibitory and catalytic effects on carbon thermochemical conversion during co-gasification of biomass with fossil fuels. *Applied Energy*, 140, 196–209.
- Masnadi, M., S. (2014). *Biomass/fossil fuel co-gasification with and without integrated CO₂ capture*. Doktora Tezi, University of British Columbia.
- McKee, D. W. (1983). Gasification of graphite in carbon dioxide and water vapor-the catalytic effects of alkali metal salts, *Carbon*, 20, 59-66.
- McKee, D. W., and Chatterji, D. (1975). The catalytic behavior of alkali metal carbonates and oxides in graphite oxidation reactions, *Carbon*, 13, 381-90.
- McKendry, P. (2002a). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83, 37-46.
- McKendry, P. (2002b). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology*, 83, 47-54.
- Melikoğlu, M. (2017). Status quo and future of biomass and coal for sustainable energy generation in Turkey. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, 800-808.
- Mullinger, P., Jenkins, B. (2008). *Industrial and process furnaces* (First edition). Amsterdam: Butterworth-Heinemann, 31-65.
- Nadirov, E., Hammad, A. E. A., ve Uysal, D., Doğan, Ö., M. ve Uysal, B., Z. (2016). *Polietilen atığın ve ceviz kabuğunun birlikte su buharı gazlaştırmasıyla sentez gazı üretimi*. 16. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresinde sunuldu, İzmir.
- Nayır, T. (2012). *Kömür ve biyokütle karışımlarının gazlaştırılması ve ASPEN HYSYS programı ile simülasyonu*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 9-25.
- Nemanova, V., Abedini, A., Liliedahl, T., and Engvall, K. (2014). Co-gasification of petroleum coke and biomass. *Fuel*, 117, 870-875.

- Özay, Y., Ateş, H., ve Taner, F. (2014). *Biyokütle dönüşüm süreçleri*. 2. Uluslararası Çevre ve Ahlak Sempozyumunda sunuldu, Adıyaman.
- Özbayoğlu, A., M., Kasnakoğlu, C., Güngör, A., Bıyıkoglu ve Uysal, B. Z. (2013). Sentez gazı elde etmek için kontrol edilebilir reaktör parametrelerine bağlı geliştirilen iki aşamalı bir su gazı yönlendirme reaktörü modeli, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 28(2), 339-351.
- Pan, Y. G., Velo, E., Roca, X., Manyà, J. J., and Puigjaner, L. (2000). Fluidized-bed co-gasification of residual biomass/poor coal blends for fuel gas production. *Fuel*, 79(11), 1317–1326.
- Parlak, A. (2010). *Tunçbilek linyitlerinin briketlenmesi ve yanma esnasında kükürdün külde tutulması*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Pinto, F., André, R. N., Franco, C., Lopes, H., Gulyurtlu, I., and Cabrita, I. (2009). Co-gasification of coal and wastes in a pilot-scale installation 1: Effect of catalysts in syngas treatment to achieve tar abatement. *Fuel*, 88(12), 2392–2402.
- Prasad, R. (2014). Study of water gas shift reaction. Latvia: Lap LAMBERT Academic Publishing, 7, 8.
- Ramos, A., Monteiro, E., Silva, V., and Rouboa, A. (2018). Co-gasification and recent developments on waste-to-energy conversion: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 380–398.
- Rovero, G., Curti, M., and Cavagli, G. (2012). Optimization of spouted bed scale-up by square-based multiple unit design. *Advances in Chemical Engineering*, 3, 407.
- Schobert, H. (2013). *Chemistry of fossil fuels and biofuels* (First Edition). Cambridge: Cambridge University Press, 295-361.
- Seo, M. W., Goo, J. H., Kim, S. D., Lee, S. H., and Choi, Y. C. (2010). Gasification characteristics of coal/biomass blend in a dual circulating fluidized bed reactor. *Energy Fuels*, 24, 3108–3118.
- Sinnot, R., K. (2005). *Chemical engineering design* (Fourth Edition). Swansea: Coulson and Richardson's Chemical Engineering Series, 450-457.
- Skoulou, V., Koufodimos, G., Samaras, Z., and Zabaniotou, A. (2008). Low temperature gasification of olive kernels in a 5-kW fluidized bed reactor for H₂-rich producer gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(22), 6515–6524.
- Skoulou, V., Swiderski, A., Yang, W., and Zabaniotou, A. (2009). Process characteristics and products of olive kernel high temperature steam gasification (HTSG). *Bioresource Technology*, 100(8), 2444–2451.
- Smith, B., Loganathan, M., and Shantha, M. S. (2010). A review of the water gas shift reaction kinetics. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8, 1–4.

- Speight, J. (2008). *Synthetic Fuels Handbook: Properties, Process and Performance* (First Edition). New York: McGraw Hill, 141-297.
- Tarakçıoğlu, A. (2015). *Bazı Türk linyitlerinin akışkan yatak gazlaştırıcıda gazlaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-35.
- Tiftik, B. E. (2006). *Çay fabrikası atığının pirolizi ve piroliz ürünlerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-37.
- Tosun, İ. (2012). *The Thermodynamics of phase and reaction equilibria* (1. Basım), Amsterdam: Elsevier, 607.
- Trabold, T., Babbitt, C. W. (2018). *Sustainable food waste-to- energy technologies* (First Edition). Cambridge: Academic Press, 141-158.
- Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği. (2014). *Enerji ekipmanları yerli üretimi durum değerlendirmesi*. Ankara: Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği, 56.
- Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu. (2009). *Kömür sektör raporu (liniyit)*. Ankara: Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu, 1-14.
- Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu. (2010). *Kömür sektör raporu (liniyit)*. Ankara: Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu, 1-12.
- Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu. (2017). *Kömür sektör raporu (liniyit)*. Ankara: Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu, 6-40.
- Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu. (2019). *Kömür sektör raporu (liniyit)*. Ankara: Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu, 1-20.
- Uysal, D., Ö. M. Doğan, B. Z. Uysal, (2013). *Soma linyitinin su buharı gazlaştırmasıyla sentez gazı üretimi*, ULIBTK'13 19. Isı Bilimi ve Tekniği Kongresinde sunuldu, Samsun.
- Uysal, D., Şahin, A., Genç, A., Doğan, Ö., M. and Uysal, B., Z. (2015). *Kütahya-Tunçbilek linyitinin ve atık şlamın gazlaştırılması*, 20. Isı Bilimi ve Tekniği Kongresinde sunuldu, Balıkesir.
- Varol, M. (2006). *Combustion and co-combustion of olive cake and coal in a fluidized bed*. Yüksek Lisans Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-35.
- Vélez, J. F., Chejne, F., Valdés, C. F., Emery, E. J., and Londoño, C. A. (2009). Co-gasification of Colombian coal and biomass in fluidized bed: An experimental study. *Fuel*, 88(3), 424–430.
- Vozniuk, O., Tanchoux, N., Millet, J. M., Albonetti, S., Di Renzo, F., and Cavani, F. (2019). *Spinel mixed oxides for chemical-loop reforming: From solid state to potential application. Studies in surface science and catalysis* (First Edition). Mülheim: Elsevier, 282-287.

- Vural, E., S., Uysal, B., Z., Doğan, Ö., M., (2014). *Soma-Eynez linyitinden su buharı gazlaştırmasıyla hidrojen içeriği yüksek sentez gazı üretimi*, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresinde sunuldu, Eskişehir.
- Walker, D. M. (2012). *Catalytic tri-reforming of biomass driven syngas to produce desired H₂:CO ratios for fuel applications*. Yüksek Lisans Tezi, University of South Florida Graduate School, Florida, 1-28.
- Wang, X., Kruis, F. E. and McMurry, P. H. (2005). Aerodynamic focusing of nanoparticles: I. Guidelines for designing aerodynamic lenses for nanoparticles. *Aerosol Science and Technology*, 39,611-623.
- Wang, Y., Yao, L., Wang, S., Mao, D., and Hu, C. (2018). Low-temperature catalytic CO₂ dry reforming of methane on Ni-based catalysts: A review. *Fuel Processing Technology*, 169, 199–206.
- Warnecke, R. (2000). Gasification of biomass: comparison of fixed bed and fluidized bed gasifier. *Biomass and Bioenergy*, 18, 490–497.
- Yıldırım, E. (2018). *Linyit ve biyokütleinin plazma gazlaştırması*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 22-32.
- Yıldırım, E., Uysal, D. ve Uysal, B., Z. (2016). *Ayçiçeği kabuğundan su buharı gazlaştırması ile sentez gazı üretimi*. 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresinde sunuldu, İzmir.
- Zhu, W., Song, W., and Lin, W. (2008). Catalytic gasification of char from co-pyrolysis of coal and biomass. *Fuel Process Technology*, 89, 890–896.

EKLER

EK-1. Kaba analizlerin yapılışı

Kaba analizler, kömürün ve pirinanın kaba nem tayinini, higroskopik nem tayinini, kül miktarının ve uçucu madde miktarının tayin edilmesini kapsamaktadır.

Kaba Nem Tayini

Geniş ve temiz 3 adet kap alınıp tartılarak boş ağırlıkları belirlenmiştir (m1). Daha sonra boş ağırlıkları belirlenen kapların içine 2-3 mm boyut aralığına getirilen orijinal katı numunesinden yaklaşık 20'şer g konulmuştur (m2). Kapların içine konulan kömür numunesi ince tabaka halinde yayılmıştır. Numune 24 saat boyunca havada bekletilerek (havada kuru), 24 saatin sonunda, numune ile kaplar birlikte tartılarak son tartım yapılmıştır (m3). Son olarak eşitlik 1.1 kullanılarak numunelerin kaba nemleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ kaba nem} = \frac{m2 - (m3 - m1)}{m2} \times 100 \quad (1.1)$$

m1= boş kabın ağırlığı, g

m2=kaba konulan kömürün ağırlığı, g

m3= 24 saat sonunda tartılan kömür ile kabın toplam ağırlığı, g



Resim 1.1. Kaba nem analizi için hazırlanan numuneler (pirina)

EK-1. (devam) Kaba analizlerin yapılışı

Higroskopik Nem (Bünye Nemi) Tayini

Kaba nem tayininden sonra geriye kalan katı numuneleri, içinde bulunduğu kaplar ile birlikte, daha önceden sıcaklığı 105 °C 'ye getirilmiş etüve konulmuş ve bu sıcaklıkta 2 saat bekletilerek kurutulmuştur. Etüvden alınan numuneler nem kapmaması için hemen desikatöre alınmış ve oda sıcaklığına geldikten sonra tartım yapılmıştır (m4). Numunelerin higroskopik nemi eşitlik 1.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ higroskopik nem} = \frac{(m3-m4)}{m3-m1} \times 100 \quad (1.2)$$

m4= etüvde kurutulan numunenin ve kabın toplam ağırlığı, g



Resim 1.2. Etüv



Resim 1.3. Cam desikatör

EK-1. (devam) Kaba analizlerin yapılışı

Kül Tayini

Temiz ve kuru üç porselen kroze alınıp kroze kapakları ile birlikte tartılmıştır (m5). Daha önceden 0,25 mm'den küçük boyuta getirilmiş olan katı numuneden 0,1 mg hassasiyetle yaklaşık 1 g alınarak (m6) krezelerin içine konulmuştur. Hem numunelerin içinde bulunduğu krezeler hem de kroze kapakları ayrı ayrı fırına yerleştirilmiştir. Fırın sıcaklığı 500 °C'ye ayarlanıp, 500 °C'ye geldiğinde yarım saat bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Daha sonra tekrar fırın 815 °C'ye ayarlanıp bu sıcaklıkta ise 1 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda krezeler fırından alınıp hemen kapakları kapatılmıştır. Kapakları kapatılan krezeler desikatör içine yerleştirilerek oda sıcaklığına gelene kadar soğuması için beklenilmiştir. Soğuyan krezeler kapakları kapalı olarak tartılmıştır (m7). Numunelerin kül miktarı eşitlik 1.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ kül miktarı} = \frac{(m7-m5)}{m6} \times 100$$

(1.3)

m5 = porselen kroze ve kapağın toplam ağırlığı, g

m6= kömür numunesi miktarı, g

m7= 1 sat sonunda fırından çıkan kroze, kapak ve numunenin toplam ağırlığı, g

[kül tayini] TS 1042, ‘‘ Turb ve Linyitlerde Kül Tayini’’,1-4 (1971)’e göre yapılan kül tayininde günümüzde TS 711 ISO 562;2014 Standartı geçerli durumdadır.



Resim 1.4. Porselen krezeler

EK-1. (devam) Kaba analizlerin yapılışı

Uçucu Madde Tayini

Üç porselen kroze ve kapakları 900 °C'ye ısıtılmış bir fırın içine yerleştirilerek 7 dakika bekletilmiştir. 7 dakika sonunda fırından çıkarılan krozelerin kapakları hemen kapatılarak oda sıcaklığına kadar soğuması için bekletilmiş ve soğuyan krozelerin kapakları açılmadan tartılmıştır (m8). Daha önce 0,25 mm'den küçük boyuta getirilen katı numuneden 0,1 mg hassasiyetle yaklaşık 1 g alınarak (m9) krozelerin içine konularak, 900 °C'deki fırına kapakları kapatılan krozeler yerleştirilmiş ve 7 dakika bekletilmiştir. 7 dakika sonunda fırından alınan kapakları kapalı krozeler oda sıcaklığına kadar soğuması için bekletilmiştir. Daha sonra soğuyan krozeler kapakları kapalı olarak tartılmıştır (m11). Numunelerin uçuculuk madde miktarı eşitlik 1.4 hesaplanmıştır.

$$\% \text{ uçucu madde miktarı} = \left[\frac{(m_{10} - m_{11})}{m_9} \times 100 \right] - M \quad (1.4)$$

m8= boş kroze kapağın toplam ağırlığı, g

m9= kömür numunesi ağırlığı, g

m10= 900 °C'ye ısıtılmadan önce numune, kroze ve kapağın toplam ağırlığı, g

m11= 900 °C'ye ısıtıldıktan sonra numune, kroze ve kapağın toplam ağırlığı, g

M= analizi yapılan kömürün %kaba ve %higroskopik nem içeriklerinin toplamı

[uçucu madde tayini] TS 711 ISO 562, “Taş kömürü ve kok- Uçucu madde tayini”,1-10(2002).

Sabit Karbon Tayini

Numunedeki sabit karbon miktarı farktan hesaplanmıştır.

% Sabit karbon = 100 – (toplam nem yüzdesi + kül yüzdesi + uçucu madde yüzdesi)

EK-2. Linyit ve pirinanın fiziksel özelliklerinin belirlenmesi

Yoğunluk ve Boşluk Kesrinin Hesaplanması

100 ml’lik boş bir mezür alınır. Boş mezür tartılarak ağırlığı ($M_{mezür}$) belirlenir. Yoğunluğu belirlenecek olan katı malzemeden 100 ml çizgisine gelecek şekilde mezür doldurulur. Katı malzemenin üst kısmının çizgide düz şekilde durmasına dikkat edilir. Malzeme doldurulurken bastırılmamaya özen gösterilir, partiküller arasında boşluk kalmasına izin verilir. Malzeme ile doldurulan mezür tartılır, ağırlığı (M_{kuru}) kaydedilir. Bir piset yardımıyla malzemenin üzerine yavaş yavaş saf su doldurulur ve 100 ml çizgisinin geçilmemesine dikkat edilir. Saf suyun malzeme boşluklarına iyice dolduğundan emin olunduktan sonra mezür tekrar tartılır, ağırlığı ($M_{yaş}$) kaydedilir. Boşluk kesri için eşitlik 2.2 ve partikül yoğunluğu için eşitlik 2.4 kullanılır.

$$\text{-Kum(silika)} \quad M_{yaş} = 292,1 \text{ g} = 0,2921 \text{ kg}$$

$$M_{kuru} = 252,4 \text{ g} = 0,2524 \text{ kg}$$

$$\text{-Linyit} \quad M_{yaş} = 242,8 \text{ g} = 0,2428 \text{ kg}$$

$$M_{kuru} = 205,6 \text{ g} = 0,2056 \text{ kg}$$

$$\text{-Pirina} \quad M_{yaş} = 220,3 \text{ g} = 0,2203 \text{ kg}$$

$$M_{kuru} = 168,5 \text{ g} = 0,1685 \text{ kg}$$

$$\text{-Boş Mezur} \quad M = 113,4 \text{ g} = 0,1134 \text{ kg}$$

$$M_{yaş} - M_{kuru} = V_{kap} \varepsilon (\rho_{su} - \rho_{hava}) \quad (2.1)$$

$$\varepsilon = \frac{(M_{yaş} - M_{mezur}) - (M_{kuru} - M_{mezur})}{V_{kap} (\rho_{su} - \rho_{hava})} \quad (2.2)$$

$$M_{yaş} - M_{mezur} = V_{kap} [\varepsilon \rho_{su} + (1 - \varepsilon) \rho_p] \quad (2.3)$$

EK-2. (devam) Linyit ve pirinanın fiziksel özelliklerinin belirlenmesi

$$\rho_p = \frac{(Mya\dot{s}-Mmezur)-Vkap \epsilon \rho_{su}}{Vkap(1-\epsilon)} \quad (2.4)$$

Kum için:

$$\epsilon = \frac{(0,2921 \text{ kg}-0,1134 \text{ kg})-(0,2524 \text{ kg}-0,1134 \text{ kg})}{(0,000094 \text{ m}^3) (998,21 \text{ kg/m}^3 -1,087 \text{ kg/ m}^3)} = 0,42$$

$$\rho_p = \frac{(0,2921 \text{ kg}-0,1134 \text{ kg})-(0,000094 \text{ m}^3)(0,42)(998,21 \text{ kg/m}^3)}{(0,000094 \text{ m}^3)(1-0,42)} = 2564 \text{ kg / m}^3$$

Linyit için:

$$\epsilon = \frac{(0,2428 \text{ kg}-0,1134 \text{ kg})-(0,2056 \text{ kg}-0,1134 \text{ kg})}{(0,0001 \text{ m}^3) (998,21 \text{ kg/m}^3 -1,087 \text{ kg/ m}^3)} = 0,37$$

$$\rho_p = \frac{(0,2428 \text{ kg}-0,1134 \text{ kg})-(0,0001 \text{ m}^3)(0,37)(998,21 \text{ kg/m}^3)}{(0,0001 \text{ m}^3)(1-0,37)} = 1341 \text{ kg / m}^3$$

Pirina için:

$$\epsilon = \frac{(0,2203 \text{ kg}-0,1134 \text{ kg})-(0,1685 \text{ kg}-0,1134 \text{ kg})}{(0,0001 \text{ m}^3) (998,21 \text{ kg/m}^3 -1,087 \text{ kg/ m}^3)} = 0,52$$

$$\rho_p = \frac{(0,2203 \text{ kg}-0,1134 \text{ kg})-(0,0001 \text{ m}^3)(0,52)(998,21 \text{ kg/m}^3)}{(0,0001 \text{ m}^3)(1-0,52)} = 1146 \text{ kg / m}^3$$

EK-2. (devam) Linyit ve pirininin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi

Partikül Boyutunun Belirlenmesi

Linyit ve pirininin partikül boyutunun belirlenmesi için elek analizi yapılmıştır. Analizde 3,15- 0,125 mm çap aralığına sahip elekler kullanılmıştır. Elekler en büyük çaptan en küçük çapa olacak şekilde üst üste konulur. Numuneden bir miktar alınıp tartılır. Daha sonra tartılan numune eleklerden iyice boyutuna göre ayrılana kadar sallanarak elenir.

Her bir elekte kalan numune miktarı tartılarak not edilir. Elek aralığı ortalaması ile her bir elekteki kütle kesri hesaplanarak ve partikül boyutu Eşitlik 2.5 ve 2.6'ya göre hesaplanır.

$$dp_{elek} = \frac{1}{\left(\sum \frac{x_i}{dp_i}\right)} \quad (2.5)$$

$$dp = dp_{elek} * \phi_s \quad (2.6)$$

Çizelge 2.1. Kuma ait elek analiz sonuçları

KUM									
elek aralığı (mm)	kümülatif (g)	dp aralığı (mm)	dpi (mm)	kütle kesri, xi	xi/dpi	Σ(xi/dpi)	delek (mm)	*φs	dp ort (mm)
0,4	0	0,4-0,315	0,36	0,41	1,14	3,6	0,3	1	0,3
0,315	98	0,315-0,25	0,28	0,38	1,36				
0,25	190,6	0,25-0,125	0,19	0,21	1,12				
0,125	241,4			Σxi=1					

*Kum için (Kunii-Levenspiel:1991,62)

Çizelge 2.2. Linyite ait elek analiz sonuçları

LİNYİT									
elek aralığı (mm)	kümülatif (g)	dp aralığı (mm)	dpi (mm)	kütle kesri, xi	xi/dpi	Σ(xi/dpi)	delek (mm)	*φs	dp ort (mm)
0,125	0	0,25-0,125	0,19	0,01	0,06	1,5	0,7	0,63	0,4
0,25	1,4	0,315-0,25	0,28	0,02	0,06				
0,315	3,5	0,4-0,315	0,36	0,03	0,09				
0,4	7,4	0,5-0,4	0,45	0,01	0,02				
0,5	8,6	0,63-0,5	0,57	0,25	0,45				
0,63	40,3	1-0,63	0,82	0,68	0,83				
1	125,6			Σxi=1					

*Kırılmış kömür için (Kunii-Levenspiel:1991,62)

EK-2. (devam) Linyit ve pirinanın fiziksel özelliklerinin belirlenmesi

Çizelge 2.3. Pirinaya ait elek analizi sonuçları

PİRİNA									
elek aralığı (mm)	kümülatif (g)	dp aralığı (mm)	dpi (mm)	kütle kesri, xi	xi/dpi	$\Sigma(xi/dpi)$	delek (mm)	* ϕ_s	dp ort (mm)
0,5	0	0,63-0,5	0,57	0,03	0,06	0,6	1,7	0,63	1,1
0,63	3,5	1-0,63	0,82	0,11	0,14				
1	15,5	2-1	1,50	0,18	0,12				
2	34,6	2,5-2	2,25	0,30	0,13				
2,5	66,4	3,150-2,5	2,83	0,37	0,13				
3,15	106			$\Sigma xi=1$					

*Kırılmış katılar için (Kunii-Levenspiel:1991,62)

EK-3. Polymath program girdileri ve sayısal sonuçları

Sentez gazının teorik denge kompozisyonunun belirlenmesi için yapılan çalışmada Polymath'e tanımlanan denklemler Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de sunulmuştur. Tunçbilek linyiti ve pirina için elementel analiz sonuçları bölümümüzde yapılan diğer çalışmalarda da bulunduğundan bu çalışmalar referans alınmıştır (Uysal,2015; Hammad,2016)

Çizelge 3.1. Linyit gazlaştırması için yazılan Polymath program girdileri

$f(F) = (1866 / 1000) * F * xC - yCO - yCO_2 - yCH_4$
$f(yH) = (124 / 100) * F * S + (1121 / 100) * F * xH + (124 / 100) * F * w - yH - yH_2O - 2 * yCH_4$
$f(yCO) = (623 / 1000) * (F * S + F * w) + (701 / 1000) * (F * xO + F * A * Oa) - (5 / 10) * yCO - yCO_2 - (5 / 10) * yH_2O$
$f(yN_2) = (8 / 10) * F * xN + (8 / 10) * F * A * Na - yN_2$
$f(yCH_4) = yCO + yCO_2 + yH + yCH_4 + yN_2 - 1$
$f(yCO_2) = Kpb * yCO_2 - yCO^2 * PT$
$f(yH_2O) = Kpw * yH_2O - yH * yCO * PT$
$T_C = 700 \text{ # oC}$ $T_K = T_C + 273 \text{ # K}$
$xC = 5689 / 10000$ $xH = 428 / 10000$ $xN = 216 / 10000$ $xO = 797 / 10000$ $w = 1351 / 10000$
$A = 0 \text{ # kg air/kg dry fuel}$ $PT = 1 \text{ # atm}$ $Oa = 21 / 100$ $Na = 79 / 100$ $S = 5 / 10 \text{ # kg Stm/kg dry fuel}$
$\log_Kpb = -13260 * T_K^{(-1072 / 1000)} + 8295 / 1000$ $Kpb = 10^{(\log_Kpb)}$
$\log_Kpw = 9086 * T_K^{(-1049 / 1000)} + 6952 / 1000$ $Kpw = 10^{(\log_Kpw)}$
$F(0) = 0.33$ $yH(0) = 0.5$ $yCO(0) = 0.30$ $yN_2(0) = 0.005$ $yCH_4(0) = 0.05$ $yCO_2(0) = 0.1$ $yH_2O(0) = 0$

EK-3. (devam) Polymath program girdileri ve sayısal sonuçları

Çizelge 3.2. Pirina gazlaştırması için yazılan Polymath program girdileri

$f(F) = (1866 / 1000) * F * xC - yCO - yCO_2 - yCH_4$
$f(yH) = (124 / 100) * F * S + (1121 / 100) * F * xH + (124 / 100) * F * w - yH - yH_2O - 2 * yCH_4$
$f(yCO) = (623 / 1000) * (F * S + F * w) + (701 / 1000) * (F * xO + F * A * Oa) - (5 / 10) * yCO - yCO_2 - (5 / 10) * yH_2O$
$f(yN_2) = (8 / 10) * F * xN + (8 / 10) * F * A * Na - yN_2$
$f(yCH_4) = yCO + yCO_2 + yH + yCH_4 + yN_2 - 1$
$f(yCO_2) = Kpb * yCO_2 - yCO^2 * PT$
$f(yH_2O) = Kpw * yH_2O - yH * yCO * PT$
$T_C = 900 \text{ # oC}$ $T_K = T_C + 273 \text{ # K}$
$xC = 505 / 1000$ $xH = 655 / 10000$ $xN = 139 / 10000$ $xO = 3233 / 10000$ $w = 586 / 10000$
$A = 0 \text{ # kg air/kg dry fuel}$ $PT = 1 \text{ # atm}$ $Oa = 21 / 100$ $Na = 79 / 100$ $S = 7 / 10 \text{ # kg Stm/kg dry fuel}$
$\log_Kpb = -13260 * T_K^{(-1072 / 1000)} + 8295 / 1000$ $Kpb = 10^{(\log_Kpb)}$
$\log_Kpw = 9086 * T_K^{(-1049 / 1000)} + 6952 / 1000$ $Kpw = 10^{(\log_Kpw)}$
$F(0) = 0.33$ $yH(0) = 0.5$ $yCO(0) = 0.30$ $yN_2(0) = 0.005$ $yCH_4(0) = 0.05$ $yCO_2(0) = 0.1$ $yH_2O(0) = 0$

EK-3. (devam) Polymath program girdileri ve sayısal sonuçları

Linyit gazlaştırması için elde edilen program çıktıları;

Çizelge 3.3. S=0,4 için elde edilen sentez gazı bileşimi (liniyit)

S=0,4				
Sıcaklık	600°C	700°C	800°C	900°C
F	0,922	0,747	0,636	0,611
yH	0,005	0,193	0,313	0,34
yCO	0,19	0,344	0,441	0,463
yN ₂	0,015	0,012	0,01	0,01
yCH ₄	0,524	0,33	0,206	0,178
yCO ₂	0,263	0,118	0,026	0,005
yH ₂ O	0	0	0	0

Çizelge 3.4. S=0,5 için elde edilen sentez gazı bileşimi (liniyit)

S=0,5				
Sıcaklık	600°C	700°C	800°C	900°C
F	0,722	0,598	0,516	0,498
yH	0,22	0,353	0,442	0,462
yCO	0,186	0,325	0,417	0,438
yN ₂	0,012	0,01	0,008	0,008
yCH ₄	0,347	0,202	0,106	0,084
yCO ₂	0,233	0,107	0,024	0,005
yH ₂ O	0	0	0	0

Çizelge 3.5. S=0,6 için elde edilen sentez gazı bileşimi (liniyit)

S=0,6				
Sıcaklık	600°C	700°C	800°C	900°C
F	0,594	0,499	0,435	0,42
yH	0,358	0,461	0,53	0,546
yCO	0,183	0,313	0,401	0,421
yN ₂	0,01	0,008	0,007	0,007
yCH ₄	0,233	0,116	0,037	0,019
yCO ₂	0,213	0,1	0,022	0,005
yH ₂ O	0	0	0	0

EK-3. (devam) Polymath program girdileri ve sayısal sonuçları

Çizelge 3.6. S=0,7 için elde edilen sentez gazı bileşimi (liniyit)

S=0,7				
Sıcaklık	600°C	700°C	800°C	900°C
F	0,504	0,428	0,376	0,363
yH	0,455	0,537	0,594	0,607
yCO	0,18	0,304	0,389	0,409
yN ₂	0,008	0,007	0,006	0,006
yCH ₄	0,154	0,055	0	0
yCO ₂	0,2	0,094	0,021	0,004
yH ₂ O	0	0	0	0

Çizelge 3.7. S=0,8 için elde edilen sentez gazı bileşimi (liniyit)

S=0,8				
Sıcaklık	600°C	700°C	800°C	900°C
F	0,438	0,375	0,33	0,32
yH	0,527	0,595	0,642	0,654
yCO	0,179	0,297	0,38	0,399
yN ₂	0,007	0,006	0,005	0,005
yCH ₄	0,095	0,009	0	0
yCO ₂	0,19	0,09	0,021	0,004
yH ₂ O	0	0	0	0

Çizelge 3.8. S=0,9 için elde edilen sentez gazı bileşimi (liniyit)

S=0,9				
Sıcaklık	600°C	700°C	800°C	900°C
F	0,387	0,333	0,295	0,286
yH	0,581	0,64	0,681	0,69
yCO	0,178	0,292	0,373	0,392
yN ₂	0,006	0,005	0,005	0,004
yCH ₄	0,05	0	0	0
yCO ₂	0,182	0,087	0,02	0,004
yH ₂ O	0	0	0	0

EK-3. (devam) Polymath program girdileri ve sayısal sonuçları

Çizelge 3.9. S=1 için elde edilen sentez gazı bileşimi (linyit)

S=1				
Sıcaklık	600°C	700°C	800°C	900°C
F	0,347	0,3	0,266	0,259
yH	0,625	0,676	0,712	0,72
yCO	0,177	0,288	0,367	0,386
yN ₂	0,006	0,005	0,004	0,004
yCH ₄	0,015	0	0	0
yCO ₂	0,176	0,084	0,019	0,004
yH ₂ O	0	0	0	0

Pirina gazlaştırması için elde edilen program çıktıları;

Çizelge 3.10. S=0,4 için elde edilen sentez gazı bileşimi (pirina)

S=0,4				
Sıcaklık	600°C	700°C	800°C	900°C
F	0,609	0,494	0,432	0,417
yH	0,418	0,528	0,587	0,601
yCO	0,148	0,31	0,395	0,416
yN ₂	0,006	0,005	0,0048	0,004
yCH ₄	0,187	0,057	0	0
yCO ₂	0,238	0,098	0,023	0,005
yH ₂ O	0	0	0	0

Çizelge 3.11. S=0,5 için elde edilen sentez gazı bileşimi (pirina)

S=0,5				
Sıcaklık	600°C	700°C	800°C	900°C
F	0,519	0,424	0,373	0,361
yH	0,504	0,595	0,643	0,655
yCO	0,144	0,301	0,384	0,405
yN ₂	0,005	0,004	0,004	0,004
yCH ₄	0,118	0,005	0	0
yCO ₂	0,226	0,092	0,022	0,005
yH ₂ O	0	0	0	0

EK-3. (devam) Polymath program girdileri ve sayısal sonuçları

Çizelge 3.12. S=0,6 için elde edilen sentez gazı bileşimi (pirina)

S=0,6				
Sıcaklık	600°C	700°C	800°C	900°C
F	0,453	0,372	0,329	0,318
yH	0,568	0,645	0,686	0,695
yCO	0,142	0,295	0,376	0,396
yN ₂	0,005	0,004	0,003	0,003
yCH ₄	0,067	0	0	0
yCO ₂	0,217	0,089	0,021	0,004
yH ₂ O	0	0	0	0

Çizelge 3.13. S=0,7 için elde edilen sentez gazı bileşimi (pirina)

S=0,7				
Sıcaklık	600°C	700°C	800°C	900°C
F	0,401	0,331	0,294	0,285
yH	0,617	0,684	0,719	0,728
yCO	0,139	0,29	0,369	0,389
yN ₂	0,004	0,003	0,003	0,003
yCH ₄	0,027	0	0	0
yCO ₂	0,21	0,086	0,02	0,004
yH ₂ O	0	0	0	0

Çizelge 3.14. S=0,8 için elde edilen sentez gazı bileşimi (pirina)

S=0,8				
Sıcaklık	600°C	700°C	800°C	900°C
F	0,36	0,298	0,265	0,257
yH	0,656	0,715	0,746	0,754
yCO	0,138	0,286	0,364	0,383
yN ₂	0,004	0,003	0,002	0,002
yCH ₄	0	0	0	0
yCO ₂	0,205	0,083	0,02	0,004
yH ₂ O	0	0	0	0

EK-3. (devam) Polymath program girdileri ve sayısal sonuçları

Çizelge 3.15. S=0,9 için elde edilen sentez gazı bileşimi (pirina)

S=0,9				
Sıcaklık	600°C	700°C	800°C	900°C
F	0,327	0,271	0,242	0,235
yH	0,688	0,741	0,768	0,755
yCO	0,136	0,283	0,36	0,378
yN ₂	0,003	0,003	0,002	0,002
yCH ₄	0	0	0	0
yCO ₂	0,201	0,081	0,019	0,004
yH ₂ O	0	0	0	0

Çizelge 3.16. S=1 için elde edilen sentez gazı bileşimi (pirina)

S=1				
Sıcaklık	600°C	700°C	800°C	900°C
F	0,299	0,249	0,222	0,216
yH	0,714	0,762	0,787	0,793
yCO	0,135	0,28	0,356	0,374
yN ₂	0,003	0,002	0,002	0,002
yCH ₄	0	0	0	0
yCO ₂	0,197	0,08	0,019	0,004
yH ₂ O	0	0	0	0

EK-4. Akışkan yatak tasarımı

Akışkan yatak tasarımında kullanılan eşitlikler (Kunii-Levenspiel,1991) referans alınarak kullanılmıştır.

Minimum Akışkanlaşma Hızı (U_{mf})

*akışkanlaştırıcı gaz: 600 °C’de buhar

$$Ar = \frac{\rho_g \cdot dp^3 \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{\mu_g^2} \quad (4.1)$$

$$Ar = \frac{\left(0,2481 \frac{kg}{m^3}\right)(0,0003 m)^3 \left(2564 \frac{kg}{m^3} - 0,2481 \frac{kg}{m^3}\right)(9,81 m/s^2)}{(3,26 \times 10^{-5} kg/ms)^2} = 158,5$$

$$Re_{mf} = [1135,7 + 0,0408 Ar]^{1/2} - 33,7 \quad (4.2)$$

$$Re_{mf} = [1135,7 + 0,0408 \cdot 158,5]^{1/2} - 33,7 = 0,10$$

$$U_{mf} = \frac{Rmf \cdot \mu_g}{dp \cdot \rho_g} \quad (4.3)$$

$$U_{mf} = \frac{(0,10)(3,26 \times 10^{-5} kg/ms)}{(0,0003 m)(0,2481 kg/m^3)} = 0,042 m/s$$

$$U_0 = 2 \times U_{mf} \quad (4.4)$$

$$U_0 = 2 \times 0,042 = 0,084 m/s$$

Minimum Akışkanlaşma Yüksekliği (L_{mf})

$$H/D=1 \quad D_c=0,05 m$$

$$V_{yatak} = \pi/4 D^2 H_c \quad (4.5)$$

EK-4. (devam) Akışkan yatak tasarımı

$$V_{\text{yatak}} = 0,0000981 \text{ m}^3$$

Yatak malzemesi için;

*Minimum akışkanlaşma şartlarında partiküller arasındaki boşluk kesri yaklaşık olarak sabit yataktakine eşit alınabilir (kum için $\epsilon_{mf}=0,42$)

$$W = V_{\text{yatak}} \cdot (1 - \epsilon_{mf}) \rho_p \quad (4.6)$$

$$W = (0,0000981)(1 - 0,42)(2564) = 0,145 \text{ kg kum}$$

$$L_{mf} = \frac{W}{A_c(1 - \epsilon_{mf})\rho_p} \quad (4.7)$$

$$L_{mf} = \frac{0,145 \text{ kg}}{0,001962 \text{ m}^2(1 - 0,42) 2564 \text{ kg/m}^3} = 0,05 \text{ m}$$

Maksimum Yatak Yüksekliği ($L_{\max}$)

$$L_{\max} = L_{mf} \left[1 + \frac{(U_0 - U_{mf})}{0,35(gD_c)^{0,5}} \right] \quad (4.8)$$

$$L_{\max} = 0,05 \left[1 + \frac{0,084 - 0,042}{0,35(9,81 \cdot 0,05)^{0,5}} \right]$$

$$L_{\max} = 0,06 \text{ m}$$

Boyutsuz Partikül Çapı

$$d^* = d_p \left[\frac{g \rho_g (\rho_p - \rho_g)}{\mu_g^2} \right]^{1/3} = Ar^{1/3} \quad (4.9)$$

$$d^* = (158,5)^{1/3}$$

$$d^* = 5,41$$

EK-4. (devam) Akışkan yatak tasarımı

Küresel partiküller için boyutsuz terminal hız ($\phi_s=1$)

$$v_t^* = \left[\frac{18}{(d^*)^2} + \frac{0,591}{(d^*)^{0,5}} \right]^{-1} \quad (4.10)$$

$$v_t^* = \left[\frac{18}{(5,41)^2} + \frac{0,591}{(5,41)^{0,5}} \right]^{-1}$$

$$v_t^* = 1,15$$

Terminal Hız

$$v_t = \frac{v_t^*}{\left[\frac{\rho_g^2}{g \mu_g (\rho_p - \rho_g)} \right]^{1/3}} \quad (4.11)$$

$$v_t = \frac{1,15}{\left[\frac{(0,2481)^2}{(9,81)(3,26 \times 10^{-5})(2564 - 0,2481)} \right]^{1/3}}$$

$$v_t = 2,73 \text{ m/s}$$

Taşıyım Ayrılma Yüksekliği- TAY (Transport Disengaging Height- TDH)

Taşıyım ayrılma yüksekliğini hesaplanması için kullanılan birçok korelasyon bulunmaktadır. Fournol ve Amitin'in geliştirdiği korelasyonlar ile taşıyım ayrılma yüksekliği hesaplanabilmektedir. Fournol'a ait korelasyon eşitlik 3.12'de ve Amitin'e ait korelasyon eşitlik 4.13'te verilmiştir. Akışkan yatağın taşıyım ayrılma yüksekliğinin hesaplanmasında bu iki korelasyon kullanılmıştır.

Fournol ve diğ. (1973);

$$TAY = 1000 \cdot \frac{u_0^2}{g} \quad (4.12)$$

EK-4. (devam) Akışkan yatak tasarımı

Amitin ve diğ. (1968);

$$TAY = 0,85 * U_0^{1/2} (7,33 - 1,2 \log U_0) \quad (4.13)$$

Gazlarda sıcaklık arttıkça yoğunluk azalmakta viskozite ise artmaktadır. Bu durum, buharın 600-900 °C arasındaki yoğunluk ve viskozite değerleri incelendiğinde rahatça görülmektedir (Çizelge 4.1.). Eğer ki 0,145 kg kum 0,05 m çaplı yatakta 600 °C'deki buhar ile akışkanlaştırmak istenirse (en yüksek gaz hızı yoğunluk ve viskozite nedeniyle 600 °C'de mevcut) Fournal ve Amitin korelasyonlarına göre sırasıyla 1,62 ve 2,54 m TAY'a ihtiyaç vardır ($U_0 = 3U_{mf}$ için hesaplandığında). Amitin korelasyonu sonuçlarına bakıldığında hem hava hem de buhar kullanımında kum için gerekli akışkanlaşma sağlanabilirken aynı zamanda partikül kaçışını engellemek için 2,5 m TAY yeterli olmaktadır.

$$TAY = 1000 * \frac{0,126^2}{9,81} = 1,62 \text{ m} \quad (\text{Fournal için: buhar kullanıldığında})$$

$$TAY = 1000 * \frac{0,148^2}{9,81} = 2,24 \text{ m} \quad (\text{Fournal için: hava kullanıldığında})$$

$$TAY = 0,85 * (0,126)^{1/2} (7,33 - 1,2 \log(0,126)) = 2,54 \text{ m} \quad (\text{Amitin için: buhar kullanıldığında})$$

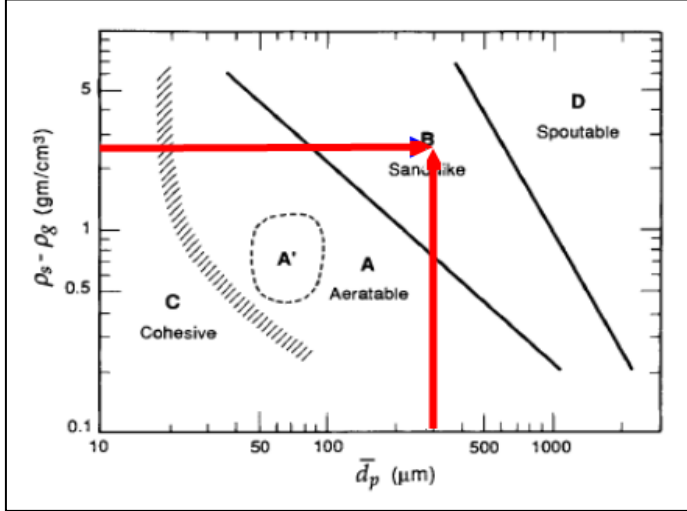
$$TAY = 0,85 * (0,148)^{1/2} (7,33 - 1,2 \log(0,148)) = 2,56 \text{ m} \quad (\text{Amitin için: hava kullanıldığında})$$

Çizelge 4.1. Buhar ile akışkanlaştırma yapıldığında elde edilen yatak özellikleri

Sıcaklık	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
Basınç, (bar)	1	1	1	1
ρ_{buhar} , (kg/m ³)	0,2481	0,2227	0,2020	0,1848
μ_{buhar} (kg/ms)	$3,26 \times 10^{-05}$	$3,66 \times 10^{-05}$	$4,04 \times 10^{-05}$	$5,00 \times 10^{-05}$
g (m/s ²)	9,81	9,81	9,81	9,81
Ar	158,55	112,91	84,06	50,21
Re_{mf}	0,10	0,07	0,05	0,03
U_{mf} (m/s)	0,042	0,037	0,034	0,028
U_0 (m/s) "2"	0,084	0,075	0,068	0,055
U_0 (m/s) "3"	0,126	0,112	0,102	0,083

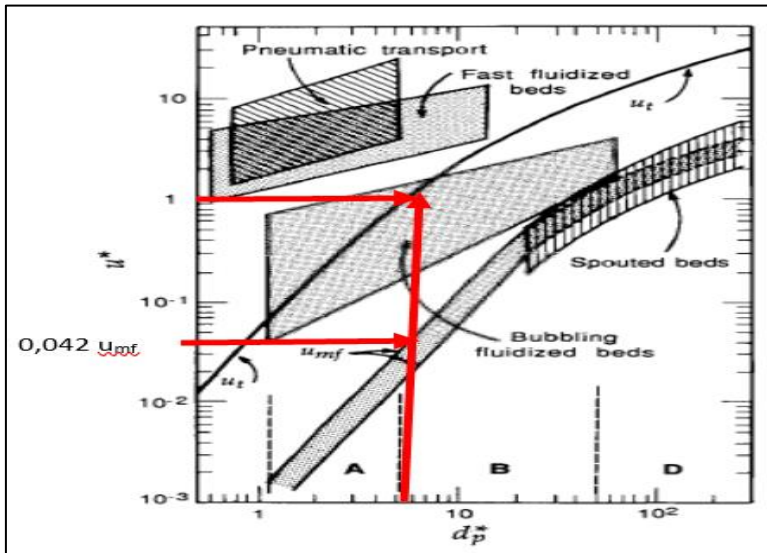
EK-4. (devam) Akışkan yatak tasarımı

0,3 mm partikül çapındaki silika kum (2564 kg/m^3) buhar ($600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de $0,2481 \text{ kg/m}^3$) ile akışkanlaştırıldığında Geldart sınıflamasında B grubu partiküller içinde yer almaktadır.



Şekil 4.2. Kumun Geldart sınıflamasındaki yeri (Kunii-Levenspiel,1991:78)

Kum $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'deki buhar ile akışkanlaştırıldığında boyutsuz partikül çapı $d^* = 5,41$, boyutsuz terminal hızı $v_t^* = 1,15$ ve terminal hız $v_t = 2,73 \text{ m/s}$ olarak hesaplanmıştır. Buna göre, genel akışkanlaşma rejimlerinin yer aldığı diyagramda tasarlanan yatağın rejiminin hangi noktada yer aldığı gösterilmiştir (Şekil 4.3.).



Şekil 4.3. Akışkanlaşma rejim diyagramı (Kunii-Levenspiel,1991:89)

EK-4. (devam) Akışkan yatak tasarımı

Akışkan Yatakta Basınç Düşüşü

Akışkanlaştırıcı gaz olarak 600 °C’de su buharı kullanılan ve 0,0003 m çapında kumun akışkanlaştırıldığı yatakta basınç düşüşü Ergun denklemi yardımıyla ve ağırlıkça olmak üzere hesaplanmıştır. Basınç düşüşü ve minimum akışkanlaştırma hızı Şekil 4.4’te verilmiştir.

Sabit yataktaki basınç düşüşü

$$L_{mf} = 0,05 \text{ m}$$

$$\epsilon_{mf} = 0,42$$

$$d_p = 0,0003 \text{ m}$$

$$0,86 < \phi_s < 1$$

$$\mu_{\text{buhar}} = 3,26 \times 10^{-5} \text{ kg/m.s}$$

$$\rho_g = 0,2481 \text{ kg/m}^3$$

$$U_{mf} = 0,042 \text{ m/s}$$

Ergun Denklemi

$$\frac{\Delta P}{L_{mf}} g_c = 150 \frac{1 - \epsilon_{mf}^2}{\epsilon_{mf}^3} \frac{\mu U_{mf}}{(\phi_s d_p)^2} + 1,75 \frac{1 - \epsilon_{mf}}{\epsilon_{mf}^3} \frac{\rho_g U_{mf}^2}{\phi_s d_p} [=] \text{ kg/m}^2 [=] 9,80665 \text{ Pa} \quad (4.14)$$

$$\Delta P = 701,40 \text{ Pa} \quad (U_{mf} = 0,042 \text{ m/s için})$$

$$\Delta P = 734,86 \text{ Pa} \quad (U_{mf} = 0,044 \text{ m/s için})$$

EK-4. (devam) Akışkan yatak tasarımı

Kabarcıklı akışkan yatakta ağırlıkça basınç düşüşü

$$\epsilon_{mf} = 0,42$$

$$\rho_p = 2564 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_g = 0,2481 \text{ kg/m}^3$$

$$L_{mf} = 0,05 \text{ m}$$

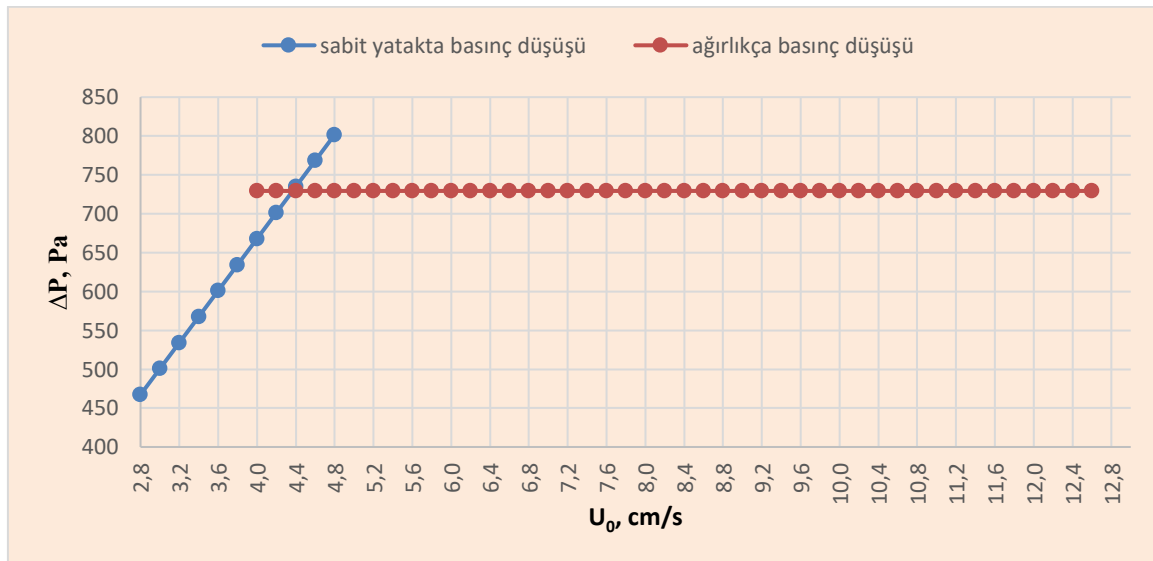
$$g = 9,81 \text{ m/s}^2$$

$$\frac{\Delta P}{L_{mf}} = (1 - \epsilon_{mf}) (\rho_p - \rho_g) g [=] \text{ N/m}^2 [=] 1 \text{ Pa}$$

(4.15)

$$\Delta P = (1 - 0,42) (2564 - 0,2481) (9,81) (0,05)$$

$$\Delta P = 729,49 \text{ N/m}^2 = 729,49 \text{ Pa}$$



Şekil 4.4. Tasarlanan akışkan yatakta basınç düşüşü

EK-4. (devam) Akışkan yatak tasarımı

Delikli Plaka Tasarımı

Delikli plakanın tasarımı yapılırken kolon çapı 0,05 m olmasına rağmen plakanın kolona yerleştirilebilmesi için plaka çapı 0,04 m olarak kabul edilmiştir. Hesaplar buna göre yapılmıştır. Kullanılan buhar ve kumun fiziksel özellikleri verilmiştir.

$$D_{\text{plaka}} = 0,04 \text{ m} \quad D_c = 0,05$$

$$L_{\text{mf}} = 0,05 \text{ m} \quad \varepsilon_{\text{mf}} = 0,42 \quad \rho_{\text{kum}} = 2564 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_{\text{buhar}} = 0,2481 \text{ kg/m}^3 (@ 600 \text{ }^\circ\text{C}) \quad \mu_{\text{buhar}} = 3,26 \times 10^{-5} \text{ kg/m.s} (@ 600 \text{ }^\circ\text{C})$$

Tasarım yapılırken maksimum şartların gerçekleşme ihtimali düşünüldüğünden boş kolon hızı 1,5 m/s olarak kabul edilmiştir.

$$U_0 = 1,5 \text{ m/s}$$

Akışkan yataktaki basınç kaybı

$$(-\Delta P)_{AY} = L_{\text{mf}} * (1 - \varepsilon_{\text{mf}}) * (\rho_p - \rho_g) * (g/g_c) \quad (4.16)$$

$$(-\Delta P)_{AY} = (0,05) * (1 - 0,42) * (2564 - 0,2481) * (9,81)$$

$$(-\Delta P)_{AY} = 729,36 \text{ Pa}$$

Dağıtıcıda kabul edilebilir basınç kaybı

B sınıfı partiküller için dağıtıcıdaki basınç kaybı yataktaki basınç kaybının maksimum 0,2-0,4 katı kadar olmalıdır. Bu dikkate alındığında plakadaki maksimum basınç kaybı için 0,3 katsayısı kabul edilerek kayıp hesaplanmıştır.

$$(-\Delta P)_{\text{dist}} = \text{Max}\{0,2 - 0,4(-\Delta P)_{AY}\} \quad (\text{B sınıfı partiküller için}) \quad (4.17)$$

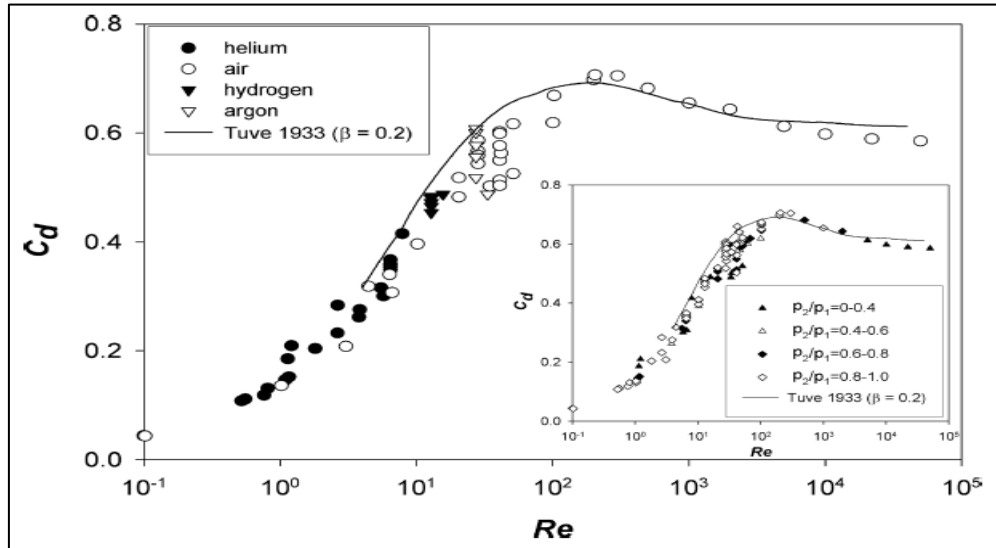
$$(-\Delta P)_{\text{dist}} = 218,81 \text{ Pa}$$

EK-4. (devam) Akışkan yatak tasarımı

Orifiz faktörünün belirlenmesi

$$Re = \frac{dc \cdot U_0 \cdot \rho_g}{\mu_g} = \frac{(0,05)(1,5)(0,2481)}{3,26 \times 10^{-5}} = 456,63 \quad (4.18)$$

Orifis faktörü (C_d) 0,68 olarak Şekil 4.5 kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 4.5. Reynold sayısına bağlı orifis faktör grafiği (Wang, Kruis and McMurry, 2005)

Ortalama hız ve partiküllerin orifiste dağılmasının engellenmesi

$$U_{ort} = C_d * \sqrt{\frac{2 * (-\Delta P)_{dist}}{\rho_g}} = 0,68 * \sqrt{\frac{2 * (218,81)}{0,2481}} \quad (4.19)$$

$$U_{ort} = 28,56 \text{ m/s}$$

Partiküllerin orifisteki gaz hızından etkilenerek kolonda dağılmamaları önemlidir. Bu nedenle, orifisteki açık alanların oranına dikkat edilmelidir. Boş kolon hızının ortalama gaz hızına oranı %10'dan küçük olmalıdır.

$$U_0 / U_{ort} = 1,5 / 28,56 = 0,053 \quad (4.20)$$

$$U_0 / U_{ort} = \% 5,3 < \% 10$$

EK-4. (devam) Akışkan yatak tasarımı

Ortalama delik sayısının hesaplanması

Orifisteki ortalama delik sayısı hesaplanırken orifisteki açık alan oranı önemlidir. Eğer ki açık alan oranı %10 altında değilse orifis çapı ya da sayısı değiştirilerek yeni tasarım yapılabilir.

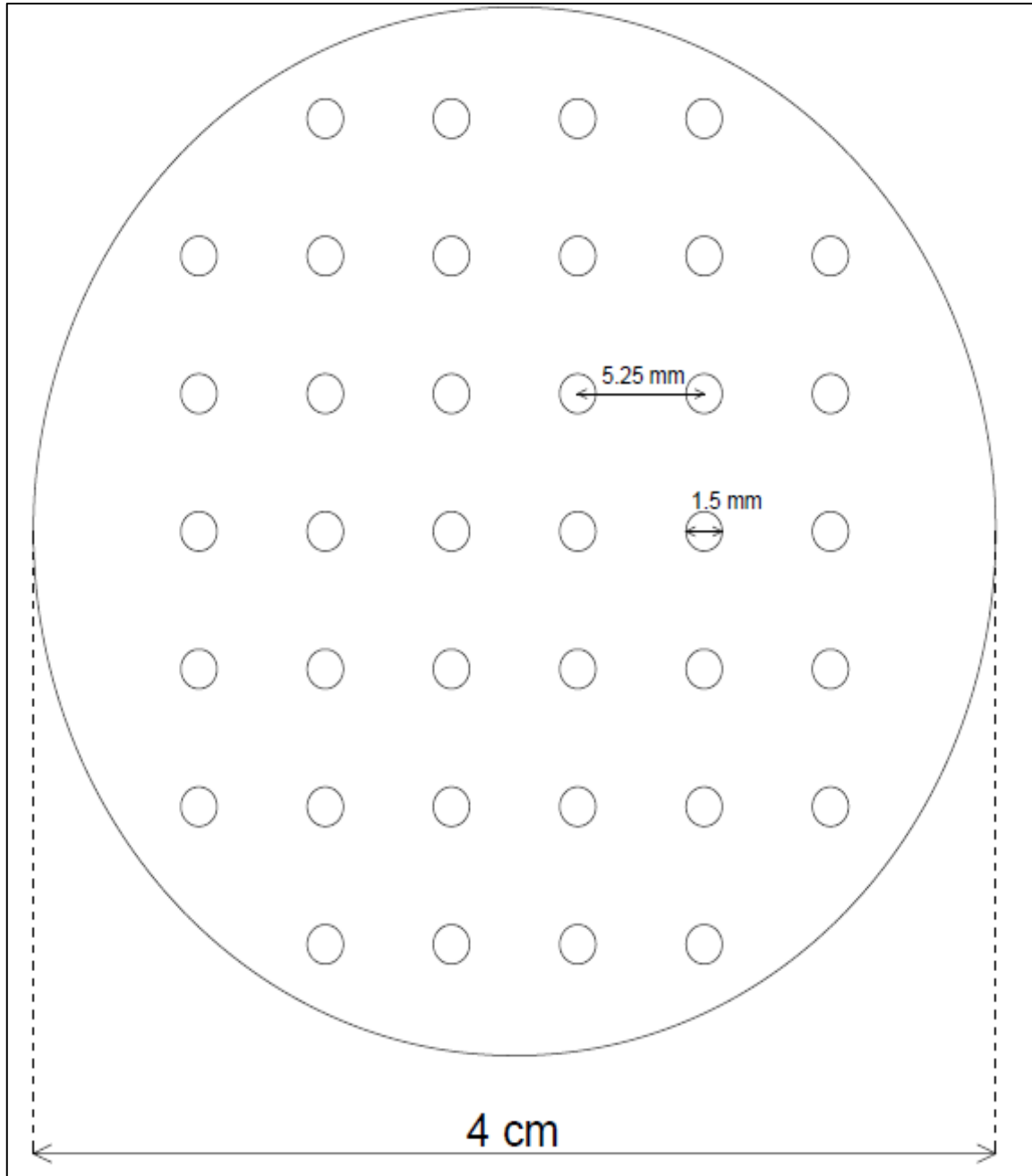
$$U_0 = (\pi/4) * d_{ort}^2 * U_{ort} * N_{ort} \quad (4.21)$$

Çizelge 4.2. Çapa göre birim alandaki ortalama delik sayısı

d_{ort} mm	N_{ort} #/m ²	N_{ort} #/cm ²	Toplam delik sayısı
0,3	743423,76	74,34	933,74
1	66908,14	6,69	84,04
1,5	29736,95	2,97	37,35
2	16727,03	1,67	21,01

0,04 m çaplı plaka 12,56 cm² alana sahiptir. Buna göre toplam delik sayıları çeşitli orifis çapları olacak şekilde hesaplanmıştır (Çizelge 4.2). Delikli plakanın teknik olarak imalinin yapılabilmesi için delik çapının 1,5 mm yapılmasına karar verilmiştir. Tasarlana delikli plaka 1,5 mm çaplı 38 deliğe sahiptir ve paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Tasarlanan plakanın üstten görünüşü Şekil 4.6'da sunulmuştur.

EK-4. (devam) Akışkan yatak tasarımı

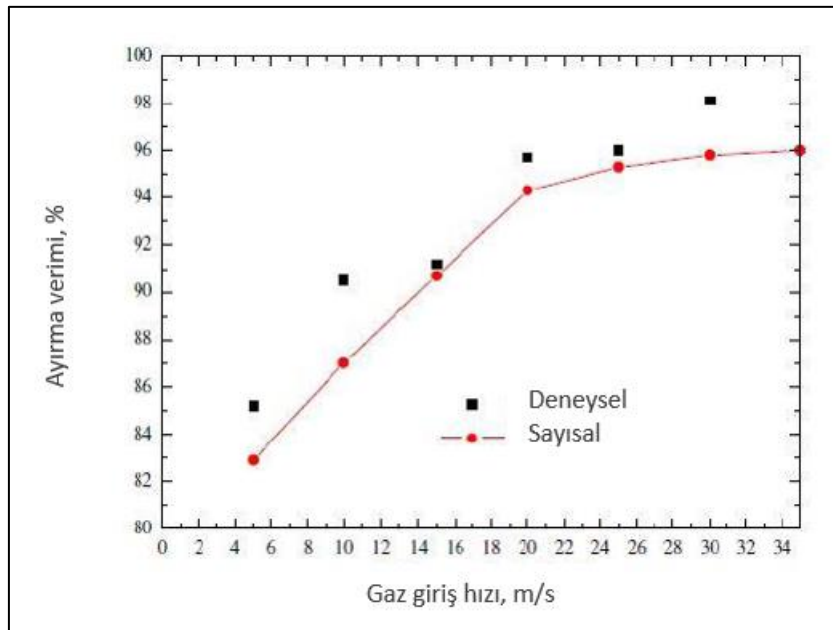


Şekil 4.6. Tasarlanan delikli plaka boyutları

EK-4. (devam) Akışkan yatak tasarımı

Siklon Tasarımı

Kolondaki gaz hızının çok yüksek değerlere çıkmayacağı düşünülerek maksimum giriş hızı 5 m/s olarak kabul edilmiştir. Şekil 4.7 İncelendiğinde %83-85 ayırma verimine sahip siklon tasarımı yapılabilmektedir.



Şekil 4.7. Hava giriş hızına bağlı olarak verimin deneysel ve sayısal karşılaştırılması (Kale,2016)

Kolondaki hacimsel akış hızı = maksimum boş kolon hızı x kolonun kesit alanı

Kolondaki hacimsel akış hızı = (1,5 m/s) (0,001962 m²)

Kolondaki hacimsel akış hızı = 0,003 m³ /s

Kolona giriş alanı= $A_1 = Q/V = \frac{0,003 \text{ m}^3}{5 \text{ m/s}}$

$$A_1 = 0,5D_c \times 0,2D_c \quad (4.22)$$

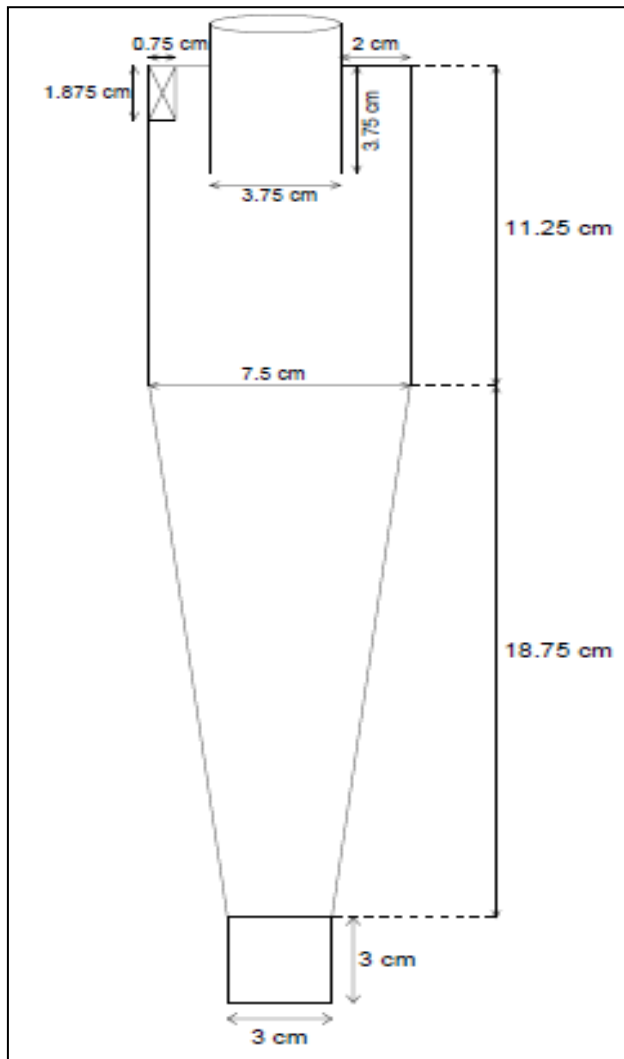
EK-4. (devam) Akışkan yatak tasarımı

$$Dc^2 = \frac{A_1}{0,5 \times 0,2}$$

$$Dc^2 = 0,0058 \text{ m}^2$$

$$Dc = 0,075 \text{ m} = 7,5 \text{ cm}$$

7,5 cm Dc için tasarlanan siklon boyutları Şekil 4.8'deki gibidir.



Şekil 4.8. Tasarlanan siklon boyutları

EK-4. (devam) Akışkan yatak tasarımı

Siklonda basınç kaybı

Siklondaki basınç kaybı eşitlik (3.23) ile hesaplanır.

$$(-\Delta P)_{\text{siklon}} = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{203} \left\{ u_1^2 \left[1 + 2\phi^2 \left(2\frac{r_t}{r_e} - 1 \right) \right] + 2u_2^2 \right\}$$

(4.23) $\rho_{\text{gaz}} = 0,2481 \text{ kg/m}^3$ @600 °C'de buhar

$$U_1 = 5 \text{ m/s}$$

$$\text{Çıkış borusu alanı} = \pi/4 (0,5 \cdot D_c)^2 = 0,00115 \text{ m}^2 \quad (4.24)$$

U_2 = çıkış borusundaki hız

$$U_2 = \frac{0,003 \text{ m}^3/\text{s}}{0,00115 \text{ m}^2} = 2,5 \text{ m/s}$$

A_s =siklonun iç yüzey alanı (aynı çaplı bir silindirin yüzey alanına eşit olacak şekilde hesaplanır)

$$A_s = 2\pi r H \quad (4.25)$$

$$A_s = 2 (3,14) \left(\frac{0,075 \text{ m}}{2} \right) (0,3 \text{ m})$$

$$A_s = 0,07 \text{ m}^2$$

f_c = gazlar için sürtünme çarpanı 0,005 kabul edilir

$$\Psi = f_c \frac{A_s}{A_1} = (0,005) \left(\frac{0,07 \text{ m}^2}{0,00058 \text{ m}^2} \right) \quad (4.26)$$

$$\Psi = 0,6$$

r_t = giriş kanalı merkezine teğet olan dairenin yarıçapı

EK-4. (devam) Akışkan yatak tasarımı

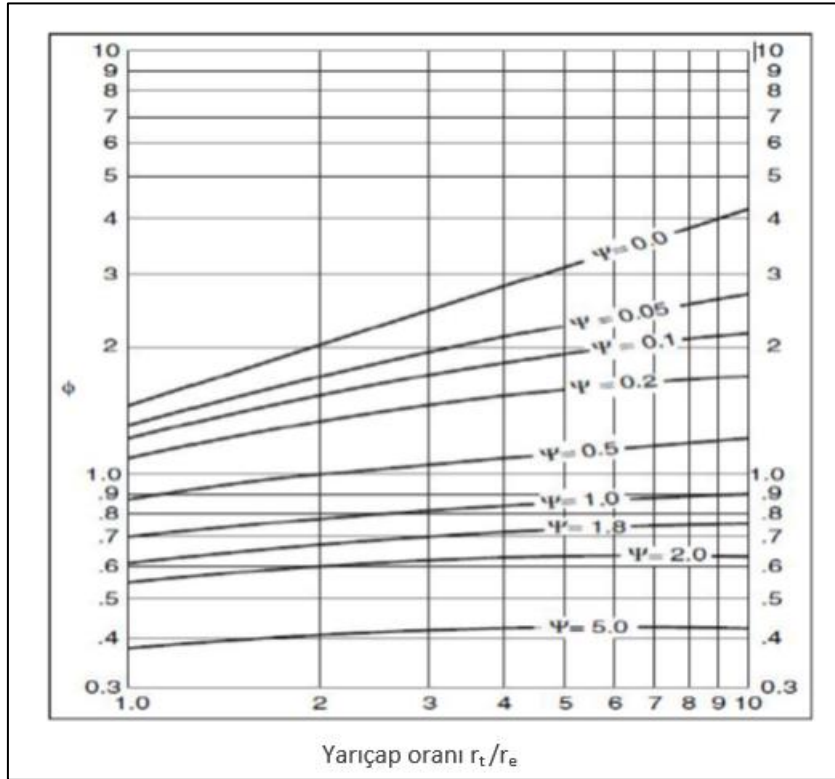
$$r_t = \frac{Dc}{2} + \frac{0,375 \cdot Dc}{2} = 0,0375 + 0,014 = 0,051 \quad (4.27)$$

r_e = çıkış borusu yarıçapı

$$r_e = \frac{0,5 \cdot Dc}{2} = 0,018 \quad (4.28)$$

$$\frac{r_t}{r_e} = 2,83$$

Şekil 4.9'dan $\phi = 0,9$ olarak bulunur.



Şekil 4.9. Siklon basınç kaybı faktörü (Sinnot:2005,454)

$$(-\Delta P)_{\text{siklon}} = \frac{0,2481}{203} \left\{ 5^2 [1 + 2(0,9)^2 \left(2 \frac{0,051}{0,018} - 1 \right)] + 2(2,5^2) \right\}$$

$$(-\Delta P)_{\text{siklon}} = 0,275 \text{ mbar} = 0,28 \text{ cmH}_2\text{O}$$

EK-5. Gazlaştırma reaksiyonları denge sabitlerinin belirlenmesi

Gazlaştırma reaksiyonlarına denge sabitleri, standart Gibbs enerjileri kullanılarak eşitlik 5.1 ve 5.2'ye göre hesaplanmıştır.

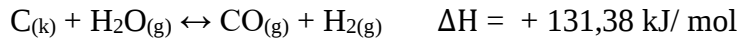
Çizelge 5.1. Bileşenlere ait sıcaklığa bağlı standart Gibbs enerjileri (Tosun,2012:607)

Bileşen	ΔG_f^0 (J/mol)	Sıcaklık aralığı (K)
CH ₄ (g)	-69165+22,27TlnT-65,40T	298-1200
CO ₂ (g)	-394390-0,84T	298-2000
CO (g)	-111786-87,71T	298-2500
H ₂ O (g)	-239690+8,15TlnT-9,25T	298-2500

$$\Delta G_{rxn}^0 = \sum_{i=1}^k \alpha_i (\Delta G_f^0)_i \quad (5.1)$$

$$K_a(T) = \exp \left[- \frac{\Delta G_f^0(T)}{RT} \right] \quad (5.2)$$

➤ Su gazı Reaksiyonu



$$\Delta G_{rxn}^0 = \Delta G_{CO}^0 - \Delta G_{H_2O}^0 \quad (5.3)$$

$$\Delta G_{rxn}^0 = (-111786-87,71T) - (-239690 + 8,15TlnT-9,25T)$$

$$\Delta G_{rxn}^0 = 127904-8,15TlnT-78,46T$$

$$K_a(T) = \exp \left(- \frac{15384}{T} + 0,98lnT + 9,44 \right) ; R= 8,314 \text{ J/mol.K}$$

$$\ln K_a = - \frac{15384}{T} + 0,98lnT + 9,44$$

➤ Boudouard Reaksiyonu



$$\Delta G_{rxn}^0 = 2\Delta G_{CO}^0 - \Delta G_{CO_2}^0 \quad (5.4)$$

EK-5. (devam) Gazlaştırma reaksiyonları denge sabitlerinin belirlenmesi

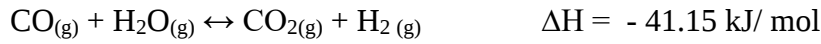
$$\Delta G^0_{\text{rxn}} = 2(-111786 - 87,71T) - (-394390 - 0,84T)$$

$$\Delta G^0_{\text{rxn}} = 170818 - 174,58T$$

$$K_a(T) = \exp\left(-\frac{20546}{T} + 21\right) ; R = 8,314 \text{ J/mol.K}$$

$$\ln K_a = -\frac{20546}{T} + 21$$

➤ Su gazı yönlendirme Reaksiyonu



$$\Delta G^0_{\text{rxn}} = (\Delta G^0_{\text{CO}_2}) - (\Delta G^0_{\text{CO}} + \Delta G^0_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (5.5)$$

$$\Delta G^0_{\text{rxn}} = (-42914 + 96,12T - 8,15T \ln T)$$

$$K_a(T) = \exp\left(\frac{5162}{T} - 11,56 + 0,98 \ln T\right) ; R = 8,314 \text{ J/mol.K}$$

$$\ln K_a = \frac{5162}{T} - 11,56 + 0,98 \ln T$$

➤ Metanlaşma Reaksiyonu



$$\Delta G^0_{\text{rxn}} = (\Delta G^0_{\text{CH}_4}) \quad (5.6)$$

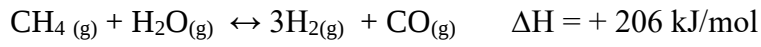
$$\Delta G^0_{\text{rxn}} = -69165 + 22,27T \ln T - 65,40$$

$$K_a(T) = \exp\left(\frac{8319}{T} - 2,67 \ln T + 7,86\right) ; R = 8,314 \text{ J/mol.K}$$

$$\ln K_a = \frac{8319}{T} - 2,67 \ln T + 7,86$$

EK-5. (devam) Gazlaştırma reaksiyonları denge sabitlerinin belirlenmesi

➤ Metanın Buharla Reformlanma Reaksiyonu



$$\Delta G^0_{\text{rxn}} = (\Delta G^0_{\text{CO}}) - (\Delta G^0_{\text{CH}_4} + \Delta G^0_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (5.7)$$

$$\Delta G^0_{\text{rxn}} = (197069 - 13,06T - 30,42T \ln T)$$

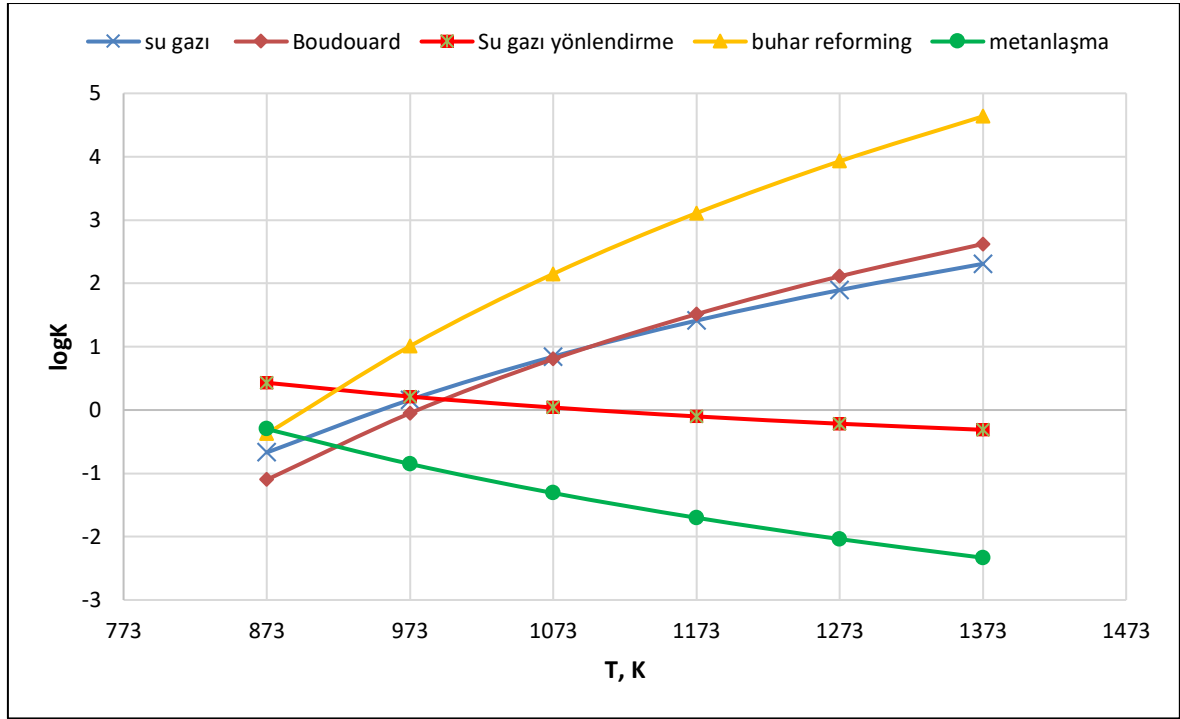
$$K_a (T) = \exp\left(-\frac{23703}{T} + 1,57 + 3,65 \ln T\right) ; R = 8,314 \text{ J/mol.K}$$

$$\ln K_a = -\frac{23703}{T} + 1,57 + 3,65 \ln T$$

Çizelge 5.2. Gazlaştırma reaksiyonları denge sabitleri

		Su gazı reaksiyonu	Boudouard reaksiyonu	Su gazı yönlendirme reaksiyonu	Metan-buhar reformlama reaksiyonu	Metanlaşma reaksiyonu
T, °C	T, K	logK	logK	logK	logK	logK
600	873	-0.671	-1.101	0.430	-0.375	-0.300
700	973	0.162	-0.050	0.212	1.009	-0.852
800	1073	0.843	0.804	0.039	2.150	-1.311
900	1173	1.412	1.513	-0.101	3.109	-1.701
1000	1273	1.894	2.111	-0.217	3.928	-2.038
1100	1373	2.309	2.621	-0.313	4.637	-2.333

EK-5. (devam) Gazlaştırma reaksiyonları denge sabitlerinin belirlenmesi



Şekil 5.1. Denge sabitlerinin sıcaklıkla değişimi

EK-6. Gaz kromatografi sonuçları

Sentez gazının analizleri SRI Instruments firmasına ait SRI 310 model termal iletkenlik dedektörlü gaz kromatografi cihazında gerçekleştirilmiştir (Resim 6.1). Cihazda 3'*1/8" (boy ve çap) boyutlarında silika jel kolon bulunmaktadır. Taşıyıcı gaz argondur. Sentez gazı örnekleri Hamilton marka 1µL'lik şırınga ile kolono enjekte edilmiştir. Sonuçlar bilgisayar ortamına Peaksimple programı ile aktarılmıştır. Gaz kromatografisine ait sıcaklık programı Çizelge 6.1'de verilmiştir.

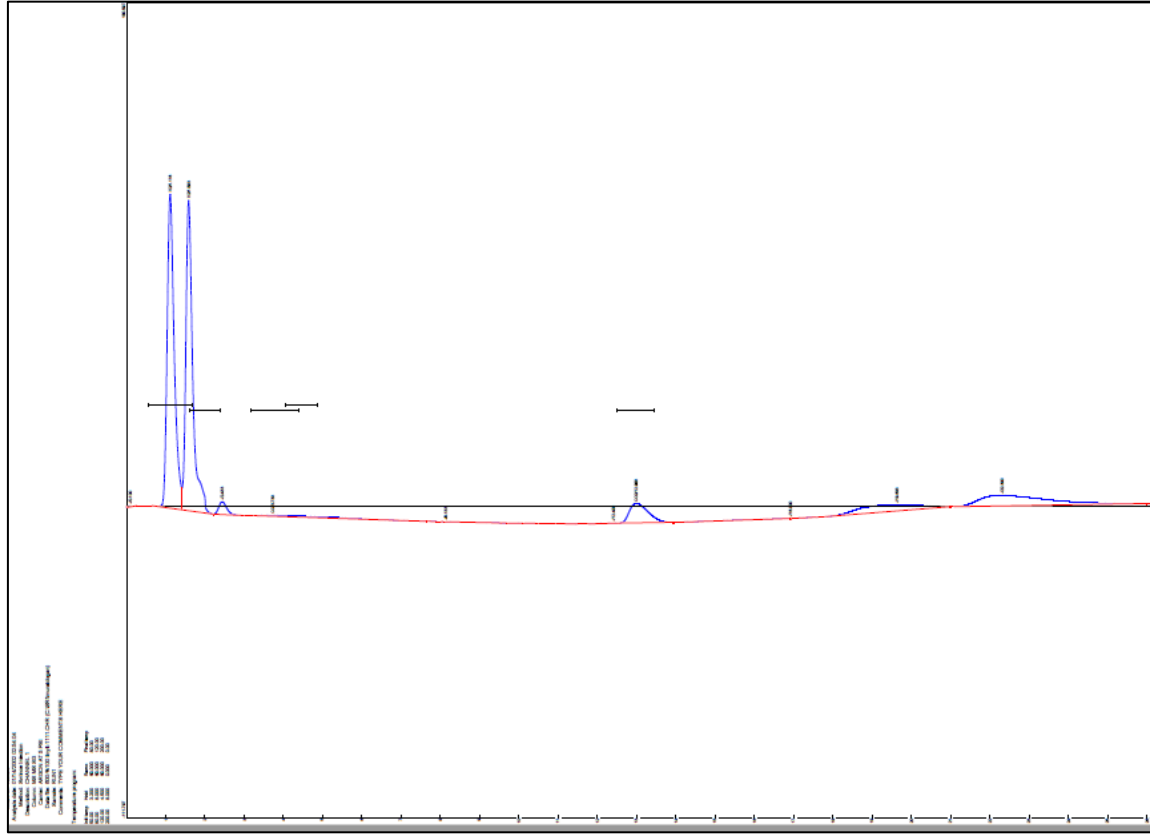


Resim 6.1. Gaz kromatografi cihazı

Çizelge 6.1. Gaz kromatografi sıcaklık programı

Başlangıç sıcaklığı (°C)	Sabit kalma süresi (dk)	Isıtma hızı (°C/dk)	Son sıcaklık (°C)
50,00	3,200	60,00	80,00
80,00	8,000	60,00	120,00
120,00	4,500	60,00	200,00
200,00	8,000	0,00	0,00

EK-6. (devam) Gaz kromatografi sonuçları

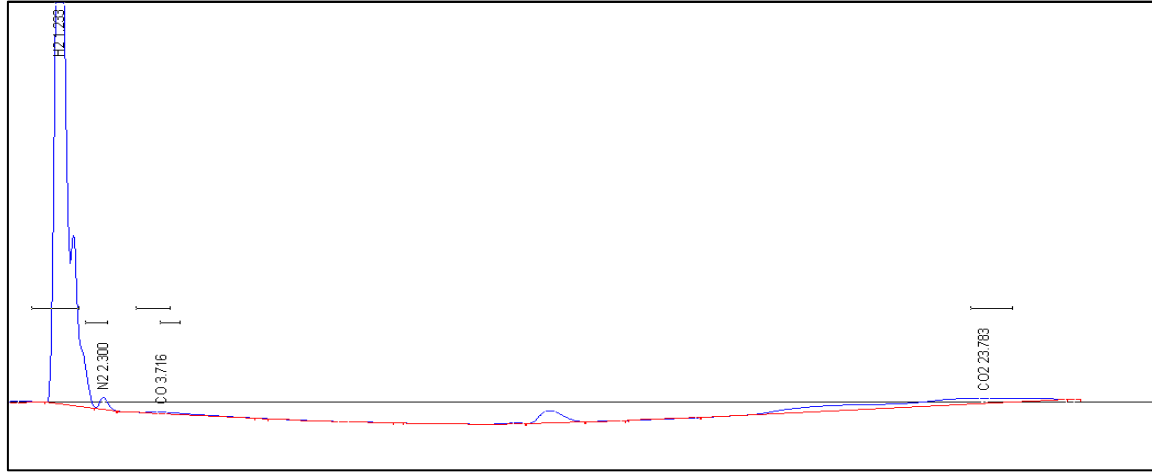


Resim 6.2. %100 linyit beslemesinin 600°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi görüntüsü

Çizelge 6.2. %100 linyit beslemesinin 600°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi sonuçları

Component	Retention	Area	Height	External	Norm area %
H ₂	1.116	1416.9900	112.954	0	N/D
N ₂	1.583	1367.2310	111.599	0	N/D
CO	3.733	56.3885	0.443	0	N/D
CH ₄	0	0	0	0	0
CO ₂	12.983	229.8440	6.964	0.0654	100.0000

EK-6. (devam) Gaz kromatografi sonuçları

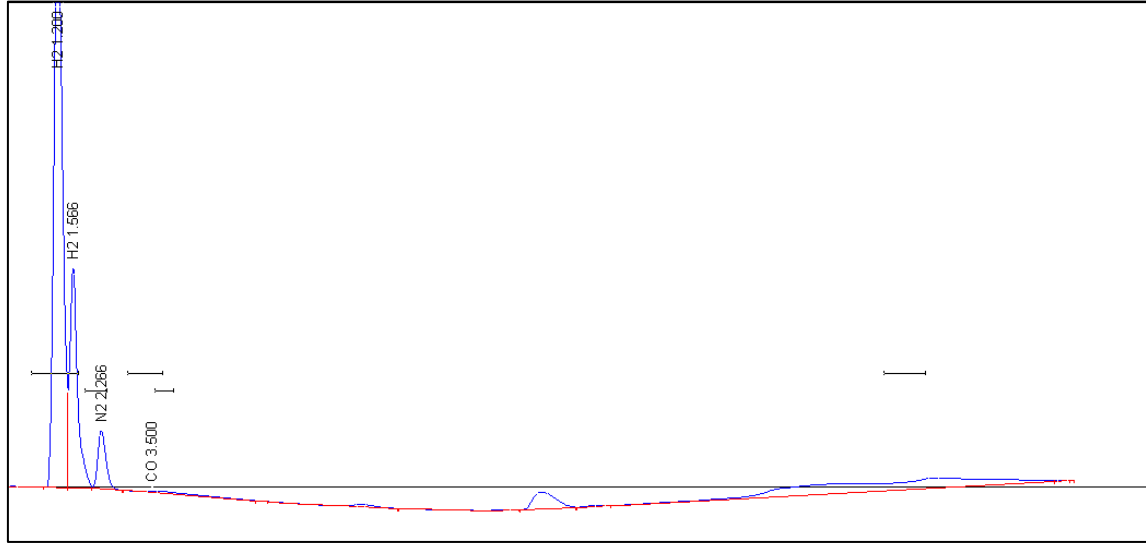


Resim 6.3. %100 linyit beslemesinin 700°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi görüntüsü

Çizelge 6.3. %100 linyit beslemesinin 700°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi sonuçları

Component	Retention	Area	Height	External	Norm area %
H ₂	1.233	6695.7050	387.487	0.0000	N/D
N ₂	2.300	73.4260	5.593	0.0237	7.983
CO	3.716	46.3875	0.684	0.0000	N/D
CH ₄	0	0	0	0.2730	0
CO ₂	23.783	959.8185	2.663	0.0654	92.016

EK-6. (devam) Gaz kromatografi sonuçları

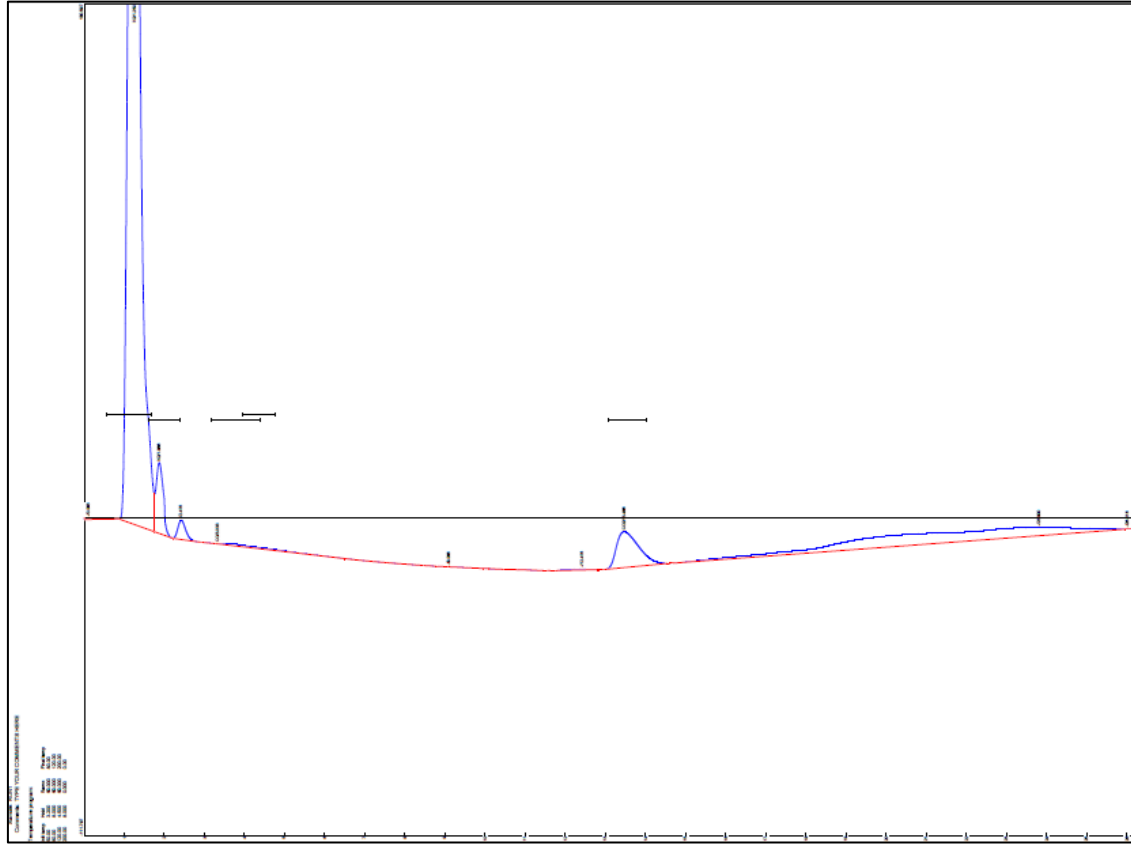


Resim 6.4. %100 linyit beslemesinin 800°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi görüntüsü

Çizelge 6.4. %100 linyit beslemesinin 800°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi sonuçları

Component	Retention	Area	Height	External	Norm area %
H ₂	1.200	4604.3485	353.515	0.0000	N/D
N ₂	2.266	301.6190	22.770	0.0973	100.0000
CO	3.500	48.1440	0.431	0.431	N/D
CH ₄	0	0	0	0	0.0000
CO ₂	0	0	0	0	0.0000

EK-6. (devam) Gaz kromatografi sonuçları

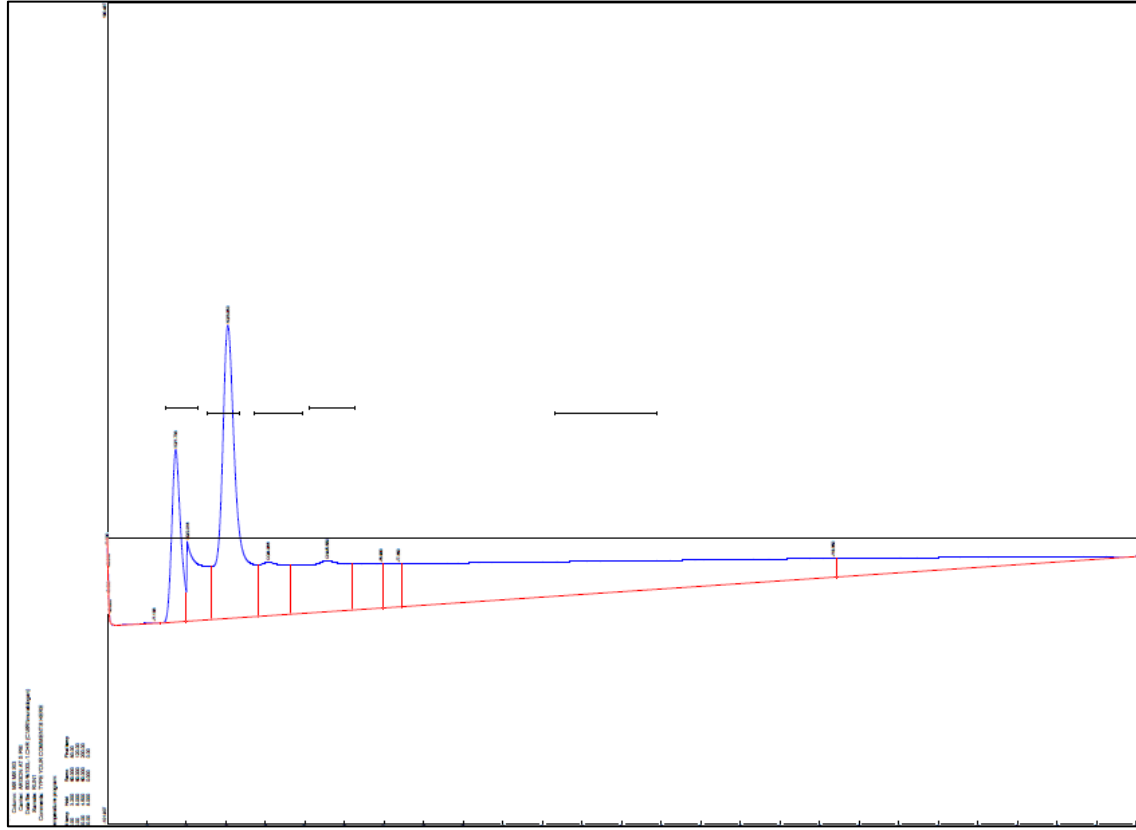


Resim 6.5. %100 linyit beslemesinin 900°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi görüntüsü

Çizelge 6.5. %100 linyit beslemesinin 900°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi sonuçları

Component	Retention	Area	Height	External	Norm area %
H ₂	1.250	8487.0820	516.364	0	N/D
N ₂	1.866	318.4420	24.883	0.1027	42.8158
CO	3.333	53.4930	0.152	0	N/D
CH ₄	0	0	0	0	0
CO ₂	13.466	482.3805	12.644	0.1372	57.1842

EK-6. (devam) Gaz kromatografi sonuçları

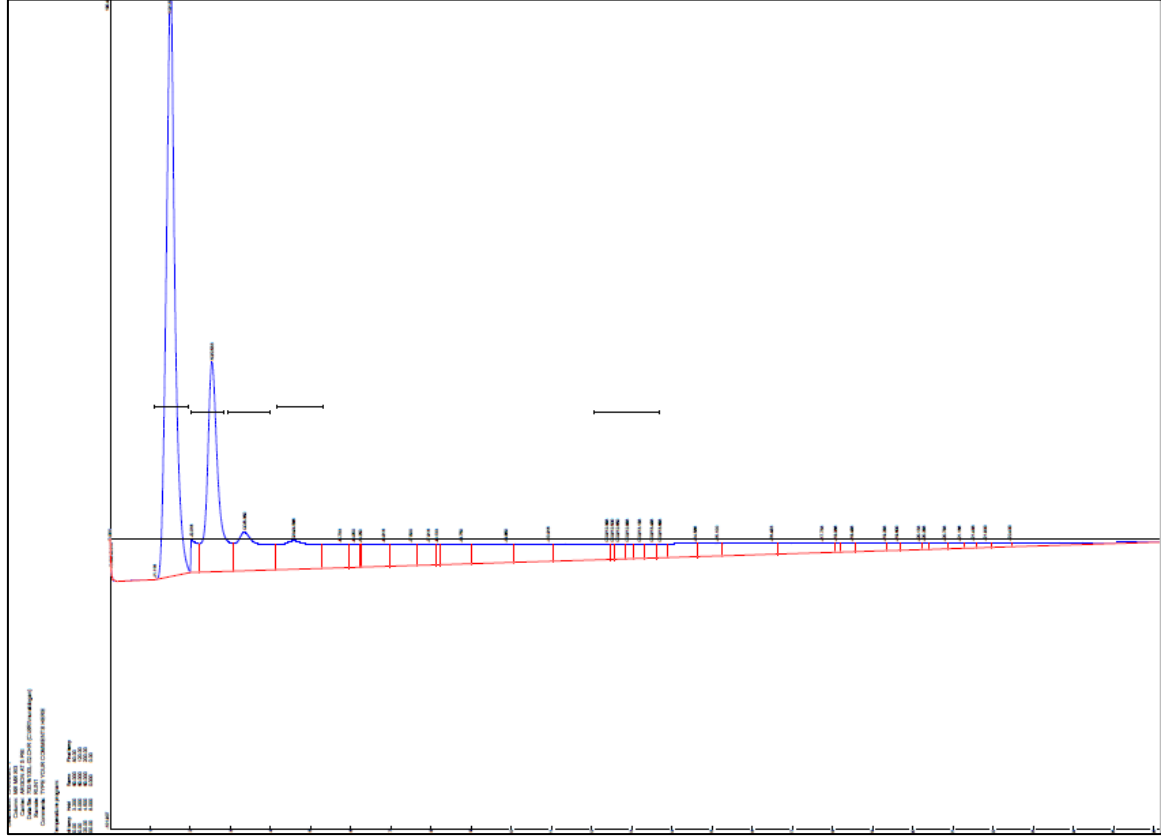


Resim 6.6. %100 pirina beslemesinin 600°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi görüntüsü

Çizelge 6.6. %100 pirina beslemesinin 600°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi sonuçları

Component	Retention	Area	Height	External	Norm area %
H ₂	1.733	1728.0645	89.949	0	N/D
N ₂	3.053	2942.1055	104.535	0	100.0
CO	4.066	897.2690	19.074	0.9491	N/D
CH ₄	5.550	1623.9010	18.148	0	N/D
CO ₂	0	0	0	0	0

EK-6. (devam) Gaz kromatografi sonuçları

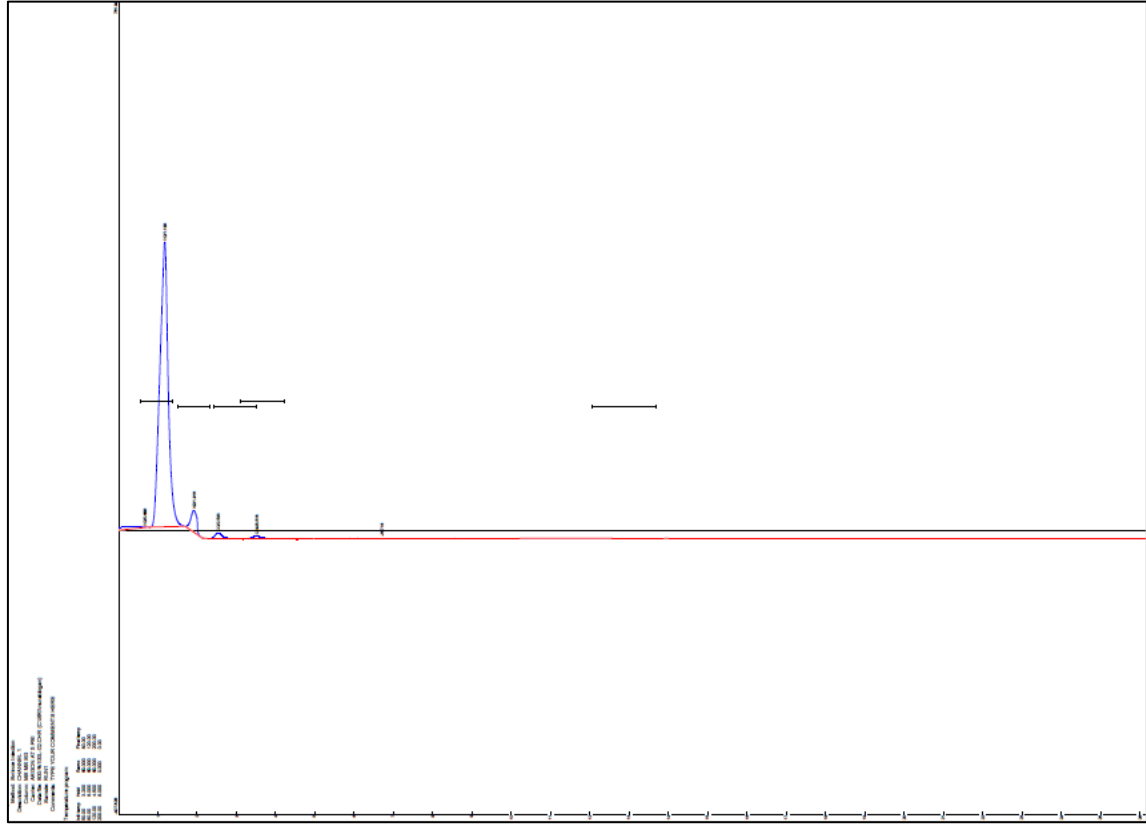


Resim 6.7. %100 pirina beslemesinin 700°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi görüntüsü

Çizelge 6.7. %100 pirina beslemesinin 700°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi sonuçları

Component	Retention	Area	Height	External	Norm area %
H ₂	1.500	3136.0615	211.602	0	N/D
N ₂	2.533	1435.6390	73.557	0.4631	63.76
CO	3.350	649.0220	13.559	0	N/D
CH ₄	4.566	614.0450	9.960	0	N/D
CO ₂	12.383	643.113	5.497	0.1371	18.8790

EK-6. (devam) Gaz kromatografi sonuçları

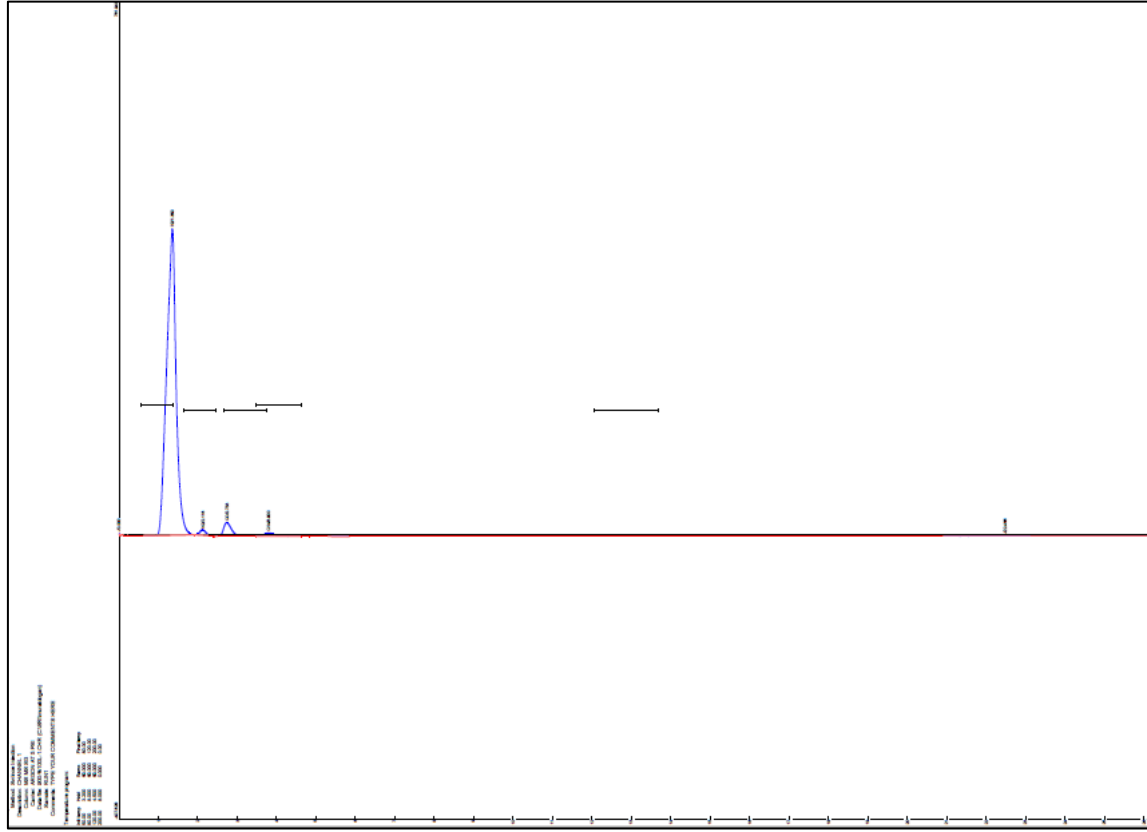


Resim 6.8. %100 pirina beslemesinin 800°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi görüntüsü

Çizelge 6.8. %100 pirina beslemesinin 800°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi sonuçları

Component	Retention	Area	Height	External	Norm area %
H ₂	1.183	6132.1085	409.007	0	N/D
N ₂	1.916	335.7680	31.412	0.1083	100.0
CO	2.533	99.2065	7.998	0	N/D
CH ₄	3.516	55.0530	3.411	0	N/D
CO ₂	0	0	0	0	0

EK-6. (devam) Gaz kromatografi sonuçları

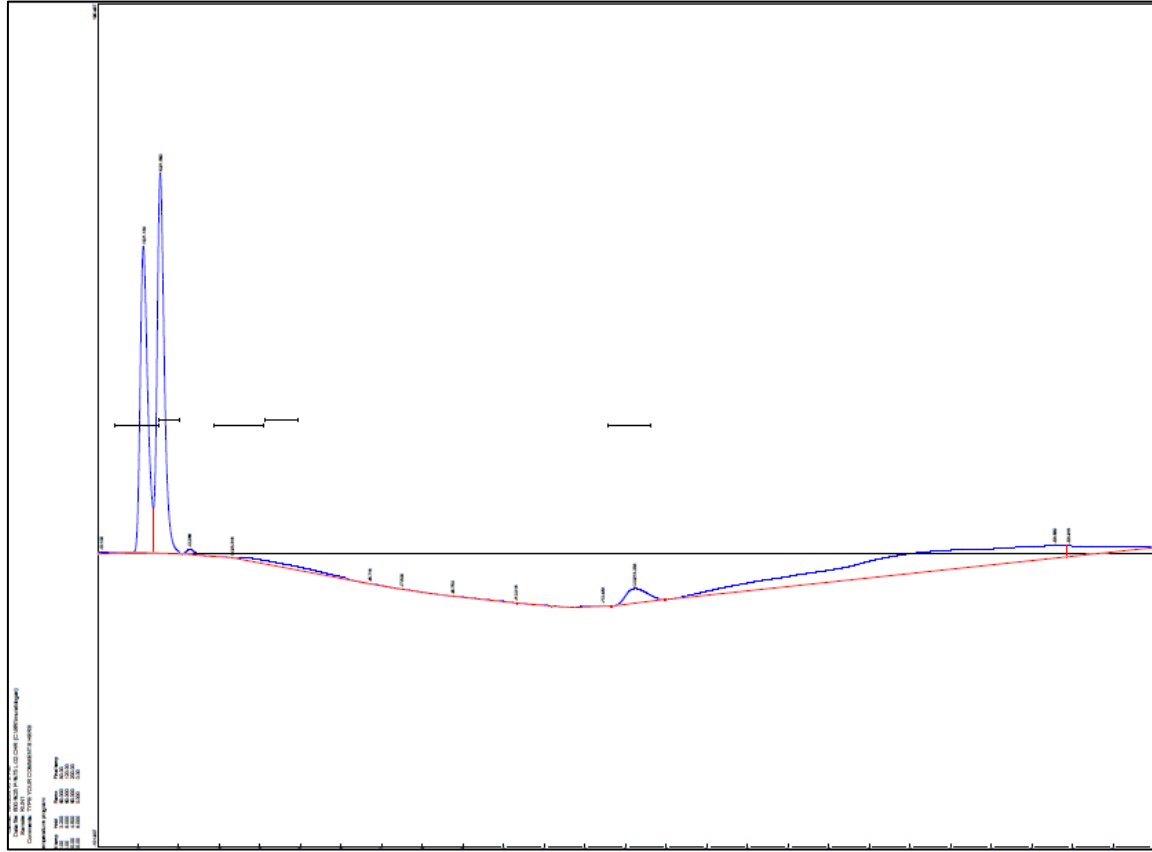


Resim 6.9. %100 pirina beslemesinin 900°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi görüntüsü

Çizelge 6.9. %100 pirina beslemesinin 900°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi sonuçları

Component	Retention	Area	Height	External	Norm area %
H ₂	1.350	7300.3140	438.966	0	N/D
N ₂	2.116	87.4275	8.077	0.0282	100.0
CO	2.733	268.7840	19.582	0	N/D
CH ₄	3.800	88.6640	5.229	0	N/D
CO ₂	0	0	0	0	0

EK-6. (devam) Gaz kromatografi sonuçları

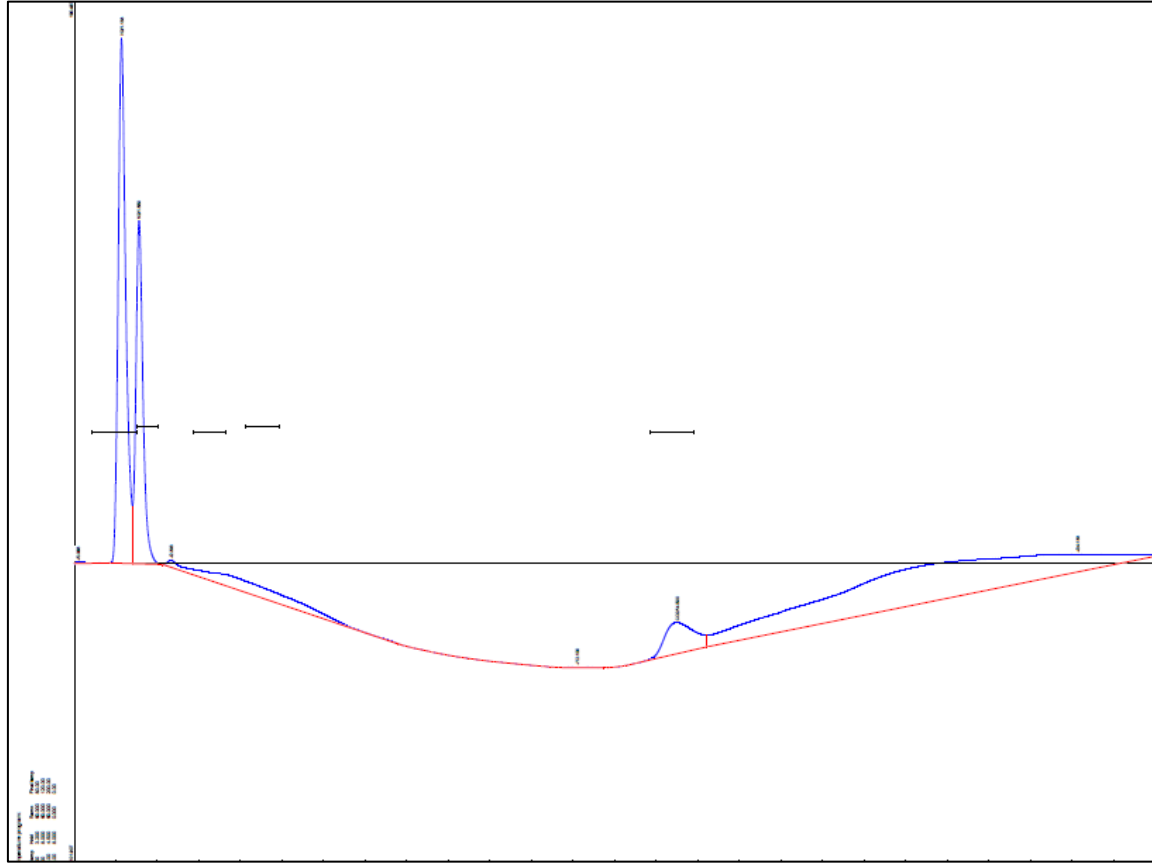


Resim 6.10. %25 pirina-%75 linyit karışımının 600°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi görüntüsü

Çizelge 6.10. %25 pirina-%75 linyit karışımının 600°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi sonuçları

Component	Retention	Area	Height	External	Norm area %
H ₂	1.133	1348.4290	106.500	0	N/D
N ₂	1.550	1633.6130	131.771	0.5270	91.0692
CO	3.316	167.7310	0.156	0	N/D
CH ₄	0	0	0	0	0
CO ₂	13.233	181.7005	5.032	0.0517	8.9308

EK-6. (devam) Gaz kromatografi sonuçları

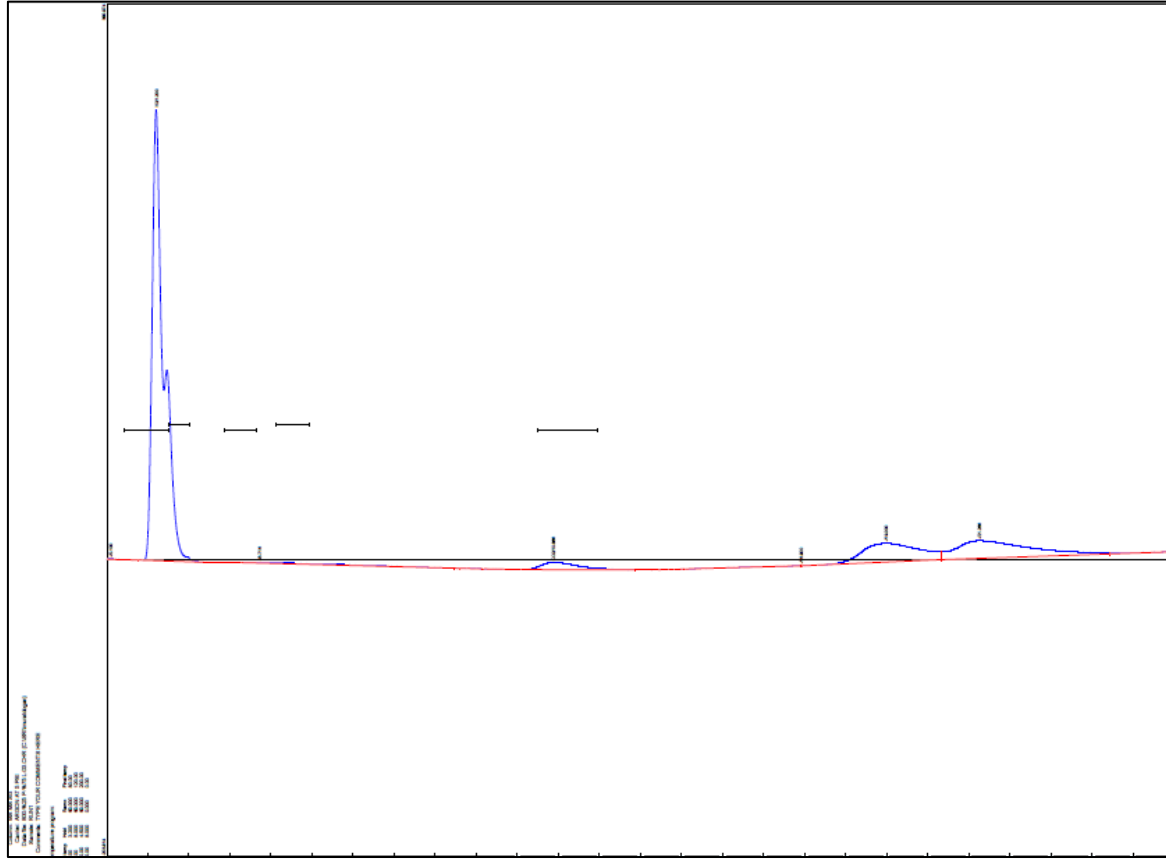


Resim 6.11. %25 pirina-%75 linyit karışımının 700°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi görüntüsü

Çizelge 6.11. %25 pirina-%75 linyit karışımının 700°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi sonuçları

Component	Retention	Area	Height	External	Norm area %
H ₂	1.133	2260.5530	178.617	0	N/D
N ₂	1.550	1399.4650	116.515	0.4514	75.0207
CO	0	0	0	0	0
CH ₄	0	0	0	0	0
CO ₂	014.500	528.5050	10.666	0.1503	24.9793

EK-6. (devam) Gaz kromatografi sonuçları

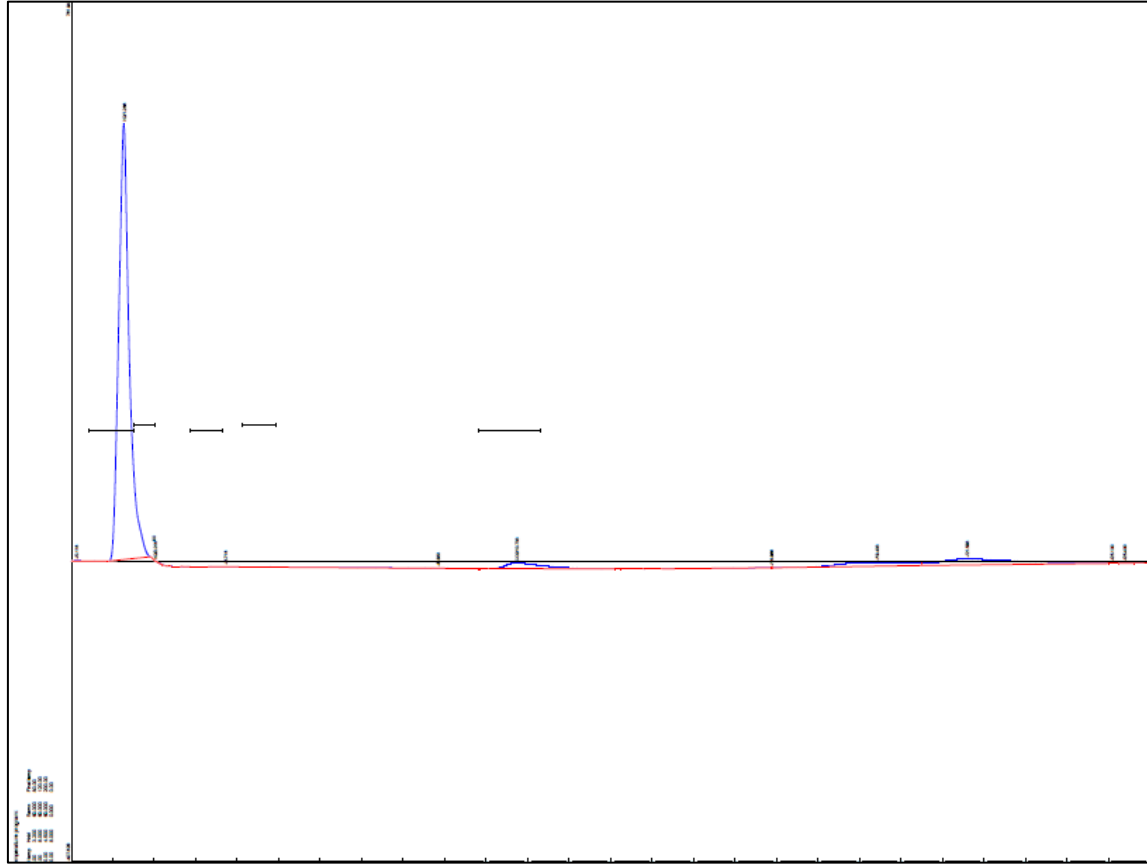


Resim 6.12. %25 pirina-%75 linyit karışımının 800°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi görüntüsü

Çizelge 6.12. %25 pirina-%75 linyit karışımının 800°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi sonuçları

Component	Retention	Area	Height	External	Norm area %
H ₂	1.200	6079.1620	310.280	0	N/D
N ₂	0	0	0	0	0
CO	0	0	0	0	0
CH ₄	0	0	0	0	0
CO ₂	10.866	316.9210	5.117	0.0901	100.0000

EK-6. (devam) Gaz kromatografi sonuçları

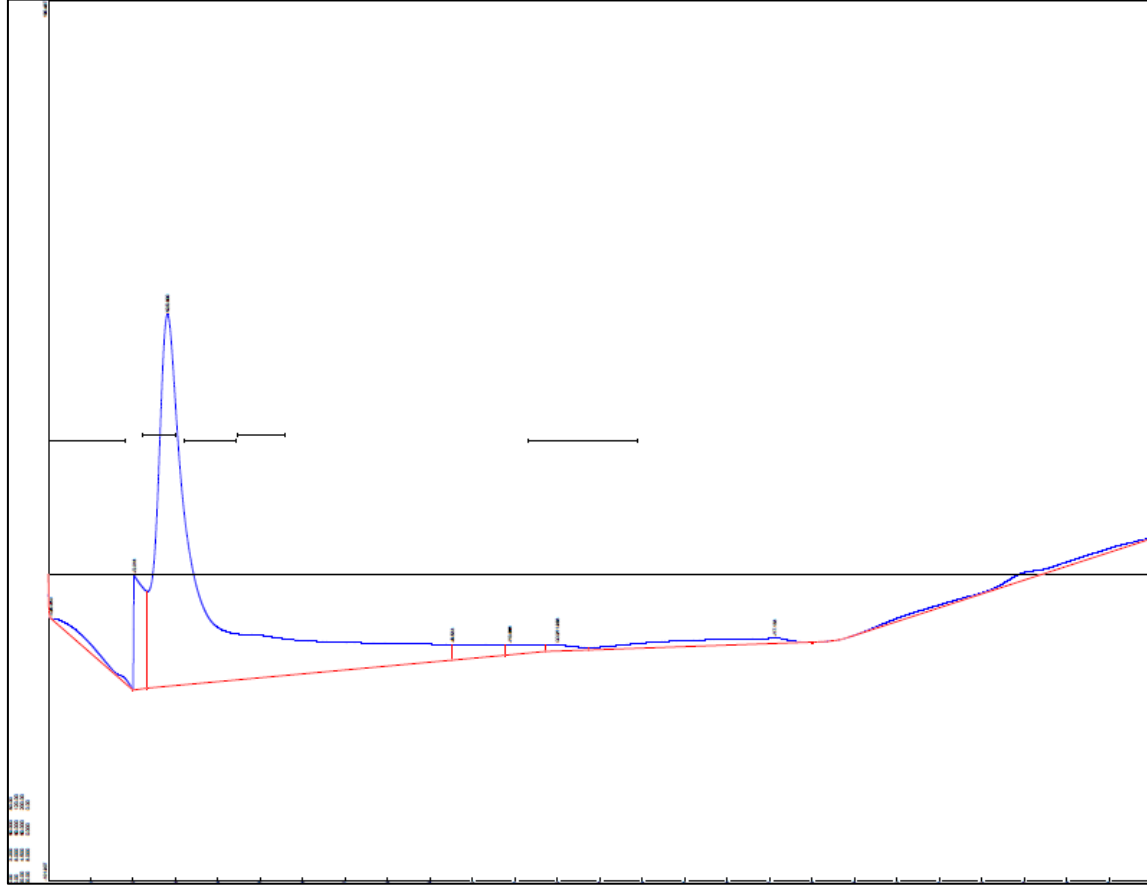


Resim 6.13. %25 pirina-%75 linyit karışımının 900°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi görüntüsü

Çizelge 6.13. %25 pirina-%75 linyit karışımının 900°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi sonuçları

Component	Retention	Area	Height	External	Norm area %
H ₂	1.266	10471.6520	593.023	0	N/D
N ₂	2.000	27.405	6.285	0.0069	4.8010
CO	0	0	0	0	0
CH ₄	0	0	0	0	0
CO ₂	10.733	476.6900	7.456	0.1356	93.8786

EK-6. (devam) Gaz kromatografi sonuçları

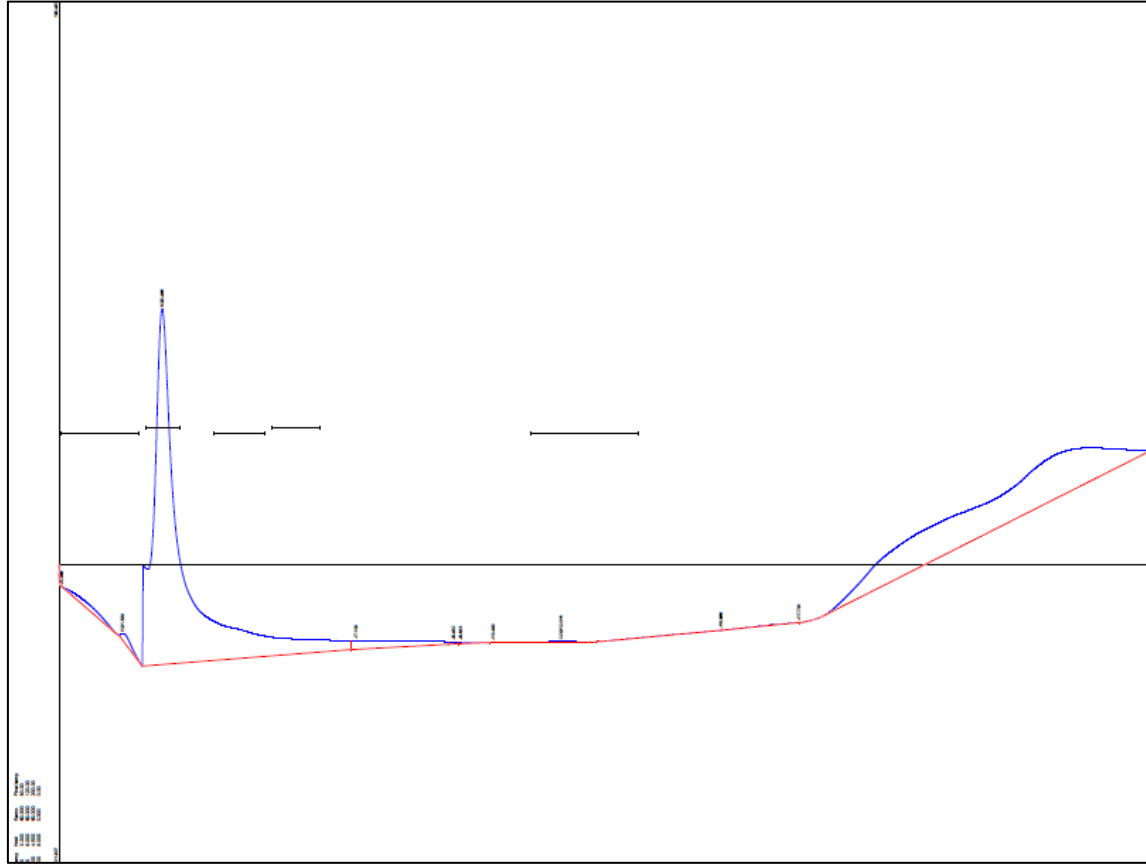


Resim 6.14. %50 pirina-%50 linyit karışımının 600°C'de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi görüntüsü

Çizelge 6.14. %50 pirina-%50 linyit karışımının 600°C'de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi sonuçları

Component	Retention	Area	Height	External	Norm area %
H ₂	0.050	241.8425	0	0	N/D
N ₂	2.800	8984.2720	123.540	2.8982	99.0353
CO	0	0	0	0	0
CH ₄	0	0	0	0	0
CO ₂	11.983	99.2635	2.182	0.0282	0.9647

EK-6. (devam) Gaz kromatografi sonuçları

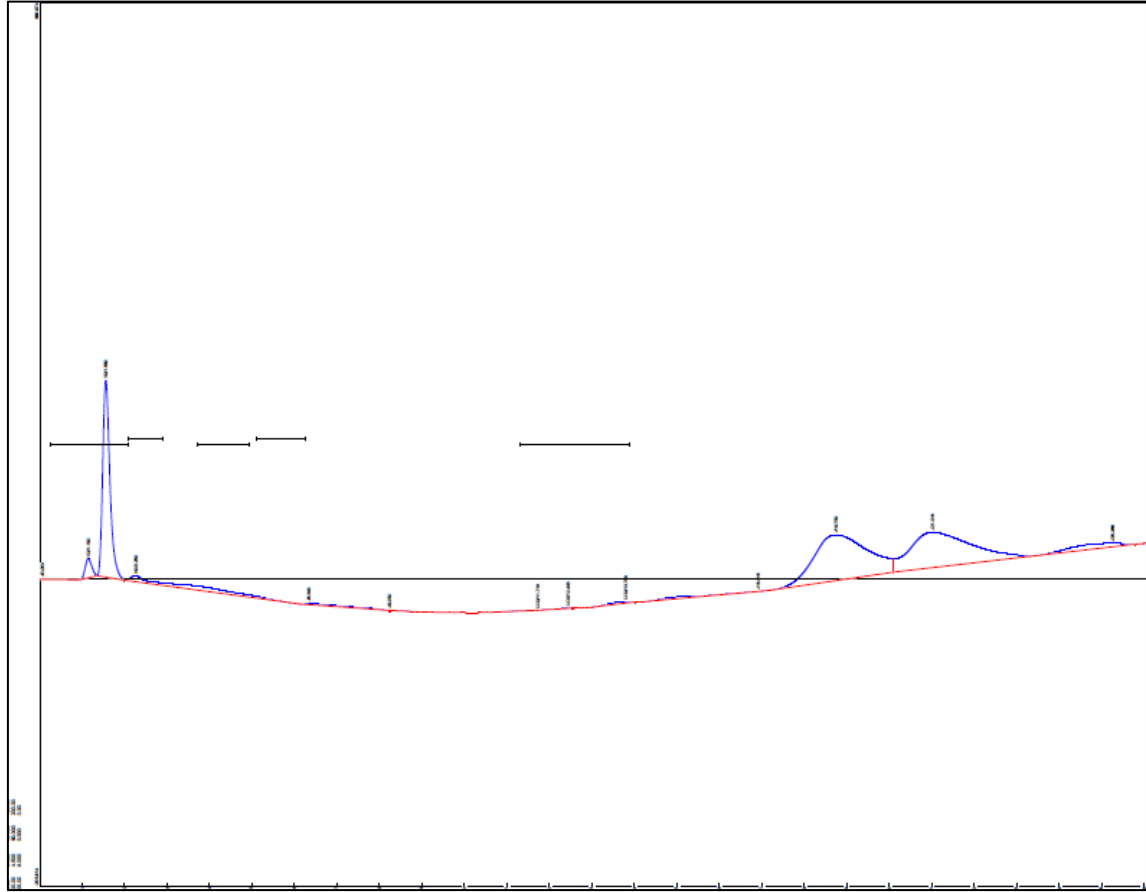


Resim 6.15. %50 pirina-%50 linyit karışımının 700°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi görüntüsü

Çizelge 6.15. %50 pirina-%50 linyit karışımının 700°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi sonuçları

Component	Retention	Area	Height	External	Norm area %
H ₂	1.533	54.2150	2.337	0	N/D
N ₂	2.466	5774.9340	120.361	1.8629	99.7875
CO	0	0	0	0	0
CH ₄	0	0	0	0	0
CO ₂	12.016	13.9500	0.343	0.0040	0.2125

EK-6. (devam) Gaz kromatografi sonuçları

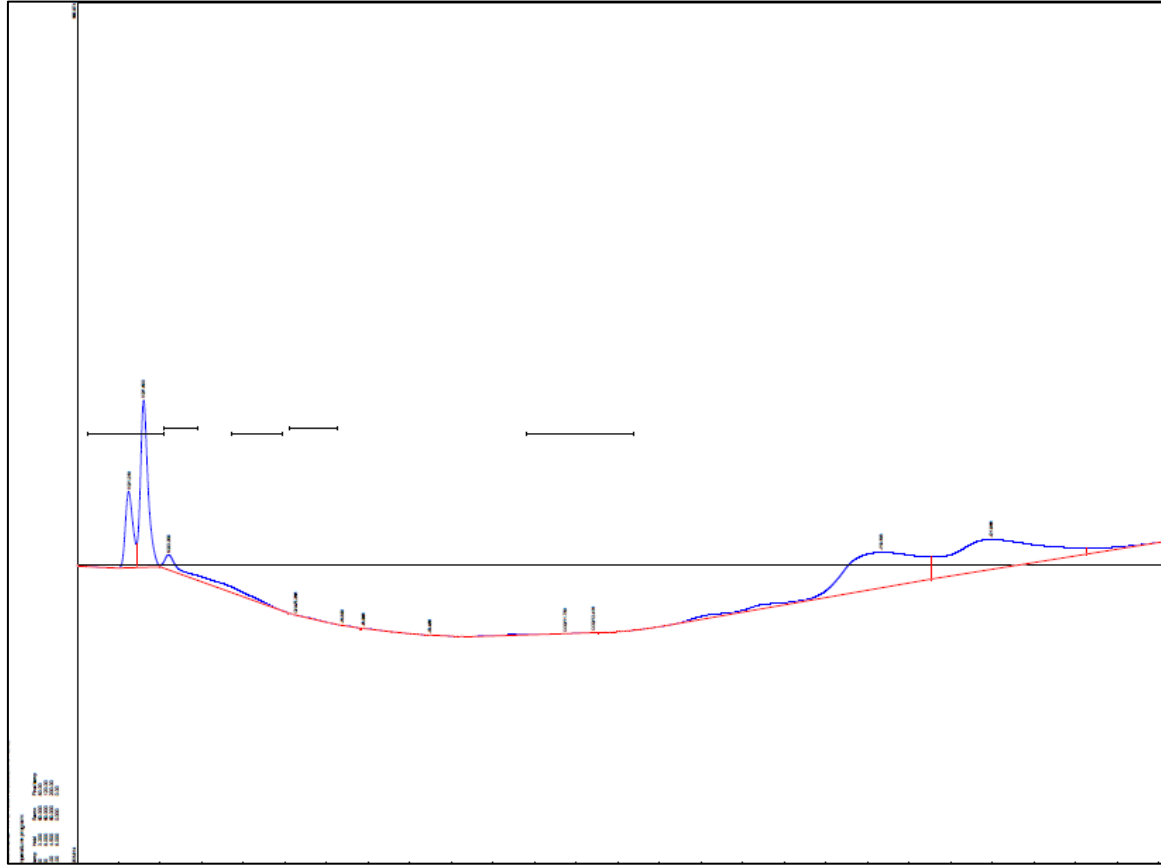


Resim 6.16. %50 pirina-%50 linyit karışımının 800°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi görüntüsü

Çizelge 6.16. %50 pirina-%50 linyit karışımının 800°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi sonuçları

Component	Retention	Area	Height	External	Norm area %
H ₂	1.550	1674.1005	143.198	0	N/D
N ₂	2.250	409.0340	4.165	0.1319	90.2378
CO	0	0	0	0	0
CH ₄	0	0	0	0	0
CO ₂	13.783	50.1885	1.135	0.0134	9.7622

EK-6. (devam) Gaz kromatografi sonuçları

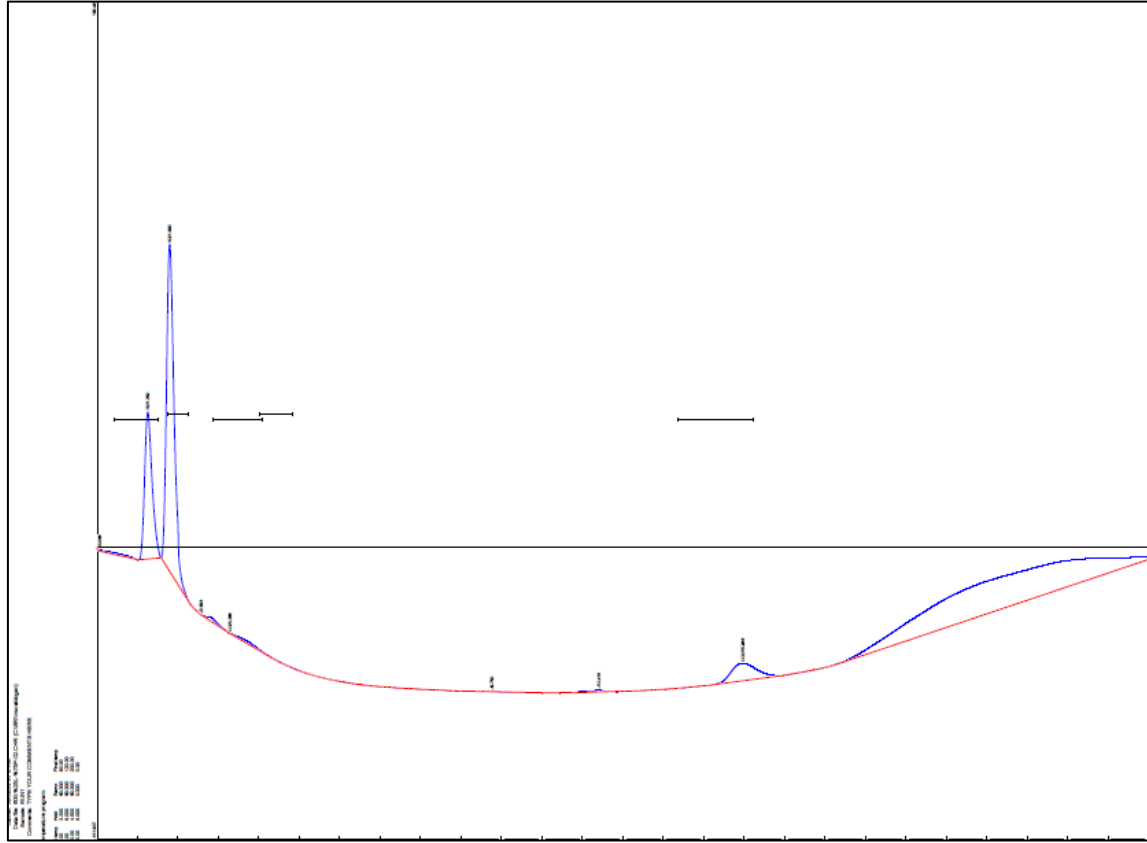


Resim 6.17. %50 pirina-%50 linyit karışımının 900°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi görüntüsü

Çizelge 6.17. %50 pirina-%50 linyit karışımının 900°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi sonuçları

Component	Retention	Area	Height	External	Norm area %
H ₂	1.600	2101.4055	165.403	0	N/D
N ₂	2.200	564.0510	10.331	0.1820	91.7460
CO	0	0	0	0	0
CH ₄	5.266	7.7455	0	0	N/D
CO ₂	11.733	57.555	0.168	0.0164	8.254

EK-6. (devam) Gaz kromatografi sonuçları

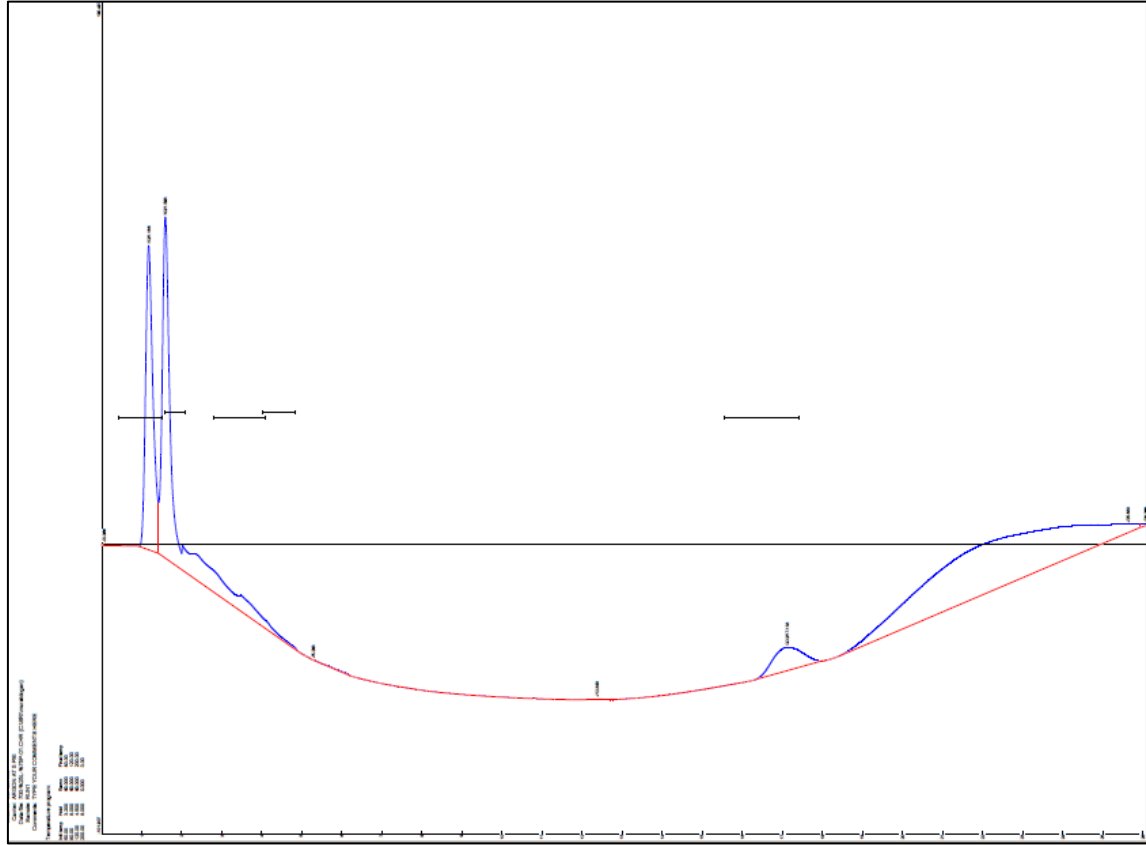


Resim 6.18. %75 pirina-%25 linyit karışımının 600°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi görüntüsü

Çizelge 6.18. %75 pirina-%25 linyit karışımının 600°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi sonuçları

Component	Retention	Area	Height	External	Norm area %
H ₂	1.250	659.2870	51.342	0	N/D
N ₂	1.800	1482.3230	114.224	0.4782	86.4934
CO	3.266	29.1680	0	0	N/D
CH ₄	0	0	0	0	0
CO ₂	15.966	262.5380	6.078	0.0747	13.5066

EK-6. (devam) Gaz kromatografi sonuçları

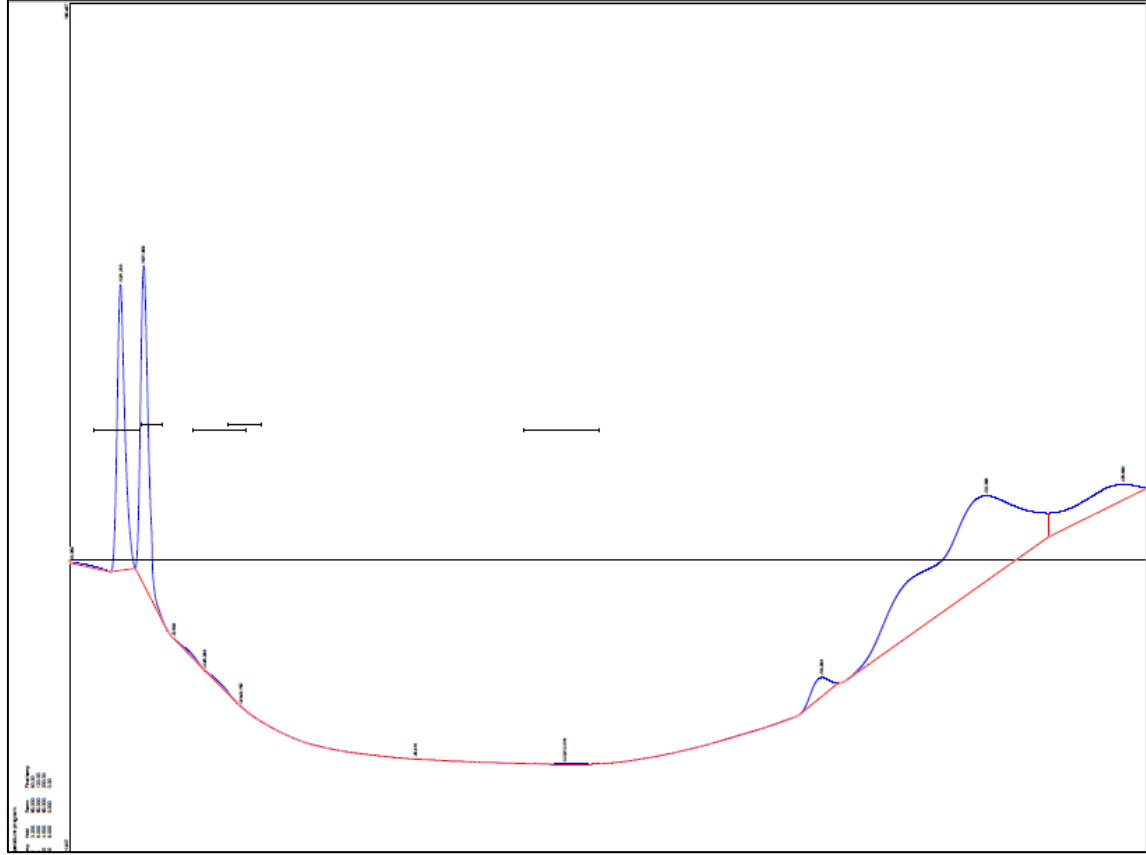


Resim 6.19. %75 pirina-%25 linyit karışımının 700°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi görüntüsü

Çizelge 6.19. %75 pirina-%25 linyit karışımının 700°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi sonuçları

Component	Retention	Area	Height	External	Norm area %
H ₂	1.166	1366.3310	106.954	0	N/D
N ₂	1.583	2434.6960	119.954	0.7854	86.7779
CO	0	0	0	0	0
CH ₄	0	0	0	0	0
CO ₂	17.133	420.7490	8.184	0.1197	13.2221

EK-6. (devam) Gaz kromatografi sonuçları

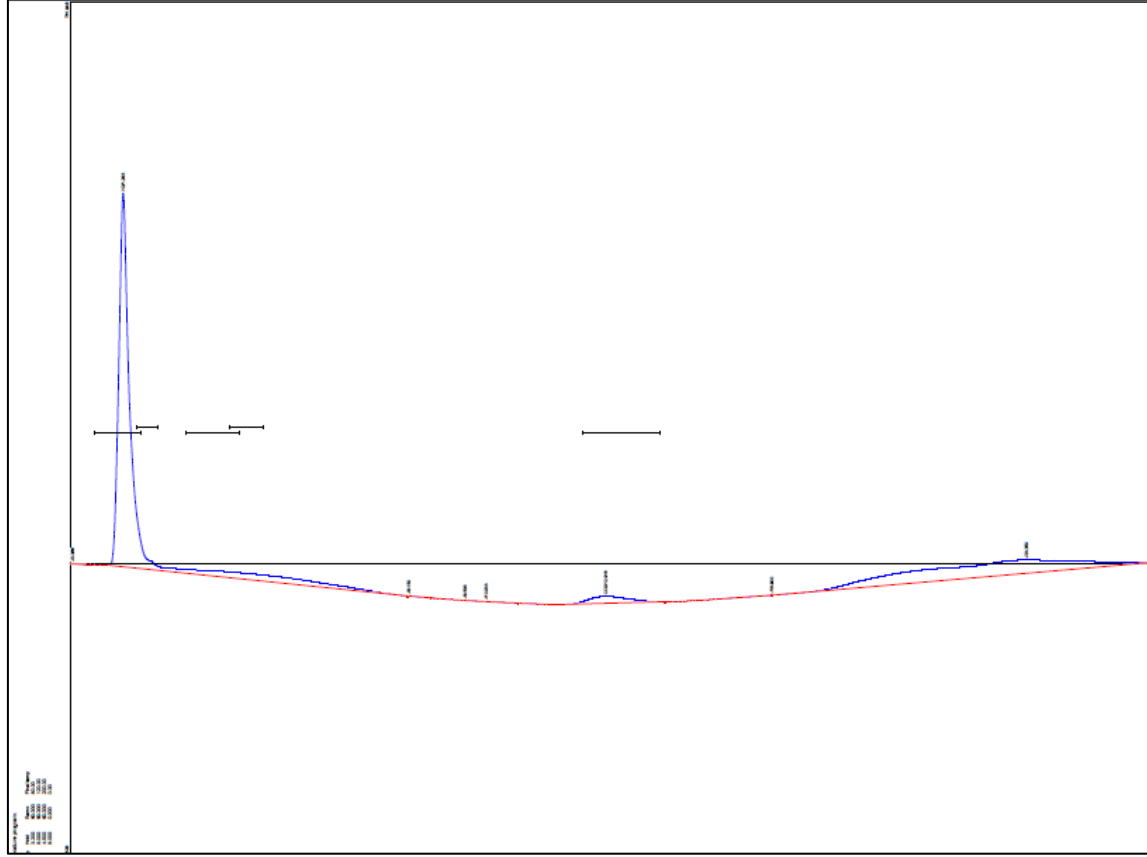


Resim 6.20. %75 pirina-%25 linyit karışımının 800°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi görüntüsü

Çizelge 6.20. %75 pirina-%25 linyit karışımının 800°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi sonuçları

Component	Retention	Area	Height	External	Norm area %
H ₂	1.233	1272.6200	98.141	0	N/D
N ₂	1.800	1418.9740	109.366	0.4577	99.6654
CO	3.283	28.7150	0	0	N/D
CH ₄	4.150	1.0340	0	0	N/D
CO ₂	12.016	5.4025	0.179	0.0015	0.3346

EK-6. (devam) Gaz kromatografi sonuçları



Resim 6.21. %75 pirina-%25 linyit karışımının 900°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi görüntüsü

Çizelge 6.21. %75 pirina-%25 linyit karışımının 900°C’de gazlaştırılması deneyine ait gaz kromatografi sonuçları

Component	Retention	Area	Height	External	Norm area %
H ₂	1.283	11073.3700	508.049	0	N/D
N ₂	0	0	0	0	0
CO	0	0	0	0	0
CH ₄	0	0	0	0	0
CO ₂	12.916	623.1180	9.517	0.1772	100.0

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZTAN, Hazal
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 13/06/1994, Gölbaşı
 Medeni Hali : Bekar
 Telefon : 0 (538) 881 41 69
 e-posta : hazaloztan@gazi.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Müh. Bölümü	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Müh. Bölümü	2017
Lise	Dr. Şerafettin Tombuloğlu Lisesi	2012

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2020-Halen	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce (YÖKDİL: 90)

Yayınlar

Öztan, H., Uysal Zıraman, D., Doğan, Ö. M., Uysal, B. Z. (2020). *Production of hydrogen-rich syngas in a fluidized bed*. 10th International 100% Renewable Energy Conference, IRENEC2020 İstanbul, Turkey,

Hobiler

Müzik, Masa tenisi



GAZİ GELECEKTİR..