

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Açelya SEÇER

**KÖMÜR ve KÖMÜR-BİYOKÜTLE KARIŞIMLARINDAN
HİDROJEN ELDESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2019

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KÖMÜR ve KÖMÜR-BİYOKÜTLE KARIŞIMLARINDAN HİDROJEN
ELDESİ**

Açelya SEÇER

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 18/10/2019 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/
Oyçokluğu İle Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Arif HASANOĞLU
DANIŞMAN

.....
Prof. Dr. E. Sultan GİRAY
ÜYE

.....
Prof. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ
ÜYE

.....
Prof. Dr. Güzide YÜCEBİLGİÇ
ÜYE

.....
Prof. Dr. Özgür SÖNMEZ
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

**Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü**

**Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FDK- 2015-3741**

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

KÖMÜR VE KÖMÜR-BİYOKÜTLE KARIŞIMLARINDAN HİDROJEN ELDESİ

Açelya SEÇER

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Arif HASANOĞLU
Yıl: 2019, Sayfa:151
Jüri : Prof. Dr. Arif HASANOĞLU
: Prof. Dr. E. Sultan GİRAY
: Prof. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ
: Prof. Dr. Güzide YÜCEBİLGİÇ
: Prof. Dr. Özgür SÖNMEZ

Bu çalışmada Türk kömürleri (Çan ve Tunçbilek) hem tek başlarına hem de işlenmiş (biyokütle hidrolizatı) ve işlenmemiş biyokütle (sorgum, kenaf) ile birlikte gazlaştırılarak en yüksek toplam gaz ve hidrojen verimi eldesi için deneysel koşullar araştırılmıştır. Kömürün (Çan) tek başına, biyokütle ile ve biyokütle hidrolizatlarıyla birlikte gazlaştırılmasından en yüksek hidrojen gazı verimi 0,5 mLdk⁻¹ su (veya hidrolizat) akış hızı ve 900°C sıcaklıkta elde edilmiştir. Birlikte gazlaştırmadan elde edilen toplam gaz ve hidrojen gazı hacimleri, tek başına gazlaştırmadan elde edilen gaz hacimlerinin aritmetik toplamından sinerjik etki nedeniyle fazla olmuştur. 1 gram işlenmemiş kömür (Çan)/sorgum karışımının birlikte gazlaştırılmasından elde edilen toplam gaz hacminde 590 mL'si hidrojen gazı olmak üzere toplam 720 mL'lik artış gözlenirken, kömür (Çan) ve sorgum hidrolizatı ile yapılan birlikte gazlaştırmada 790 mL'si hidrojen gazı olmak üzere toplam 1121 mL'lik artış gözlemlenmiştir. Birlikte gazlaştırmada işlenmemiş biyokütle yerine biyokütle hidrolizatının kullanılması toplam gaz ve hidrojen gazı verimi açısından daha etkili olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kömür gazlaştırma, birlikte-gazlaştırma, hidrolizat, hidrojen, Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi

ABSTRACT

PhD THESIS

HYDROGEN PRODUCTION from COAL and COAL-BIOMASS MIXTURES

Açelya SEÇER

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

Supervisor : Prof. Dr. Arif HASANOĞLU

Year: 2019, Pages: 151

Jury : Prof. Dr. Arif HASANOĞLU

: Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

: Prof. Dr. Belgin GÖZMEN SÖNMEZ

: Prof. Dr. Güzide YÜCEBİLGİÇ

: Prof. Dr. Özgür SÖNMEZ

In this study, the individual and co-gasification of Turkish coals (Çan and Tunçbilek) with treated (biomass hydrolysates) and untreated biomass (sorghum, kenaf) were performed and the experimental conditions for obtaining maximum total gas and hydrogen gas yield were investigated. Maximum total gas and hydrogen production from individual gasification of coal and co-gasification of coal (Çan) with biomass and biomass hydrolysates were obtained at a feed flow rate of 0.5 mL min⁻¹ (water or biomass hydrolyzate) and temperature of 900°C. The total gas volumes and hydrogen volumes from the co-gasification experiments were greater than the arithmetical sum of the gas volumes obtained from the individual gasification of the species of the coal (Çan)/biomass or coal (Çan)/biomass hydrolysate mixtures. The total gas volume obtained from the co-gasification of 1 gram of untreated sorghum/coal mixture increased by 720 mL with 590 mL hydrogen, while a total gas increase of 1121 mL with 790 mL of hydrogen gas was observed from the co-gasification of the coal/sorghum hydrolysates. Using biomass hydrolysate instead of untreated biomass was more effective in terms of total gas and hydrogen gas yield.

Keywords: Coal gasification, co-gasification, hydrogen, hydrolysate, Box-Behnken Design

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Bu çalışmada yüksek oranda kül ve kükürt içeren, düşük ısı kaliteli Çan kömürü farklı su akış hızları ve sıcaklıklarda gazlaştırılarak su akış hızının ve sıcaklığın gazlaştırmada toplam gaz hacmi ve hidrojen verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Su akış hızının artışı gazlaştırma verimini düşürdüğü gözlemlenmiştir ve yüksek verimde hidrojen gazı üretimi açısından en iyi akış hızı 0,5 mL dk-1 olarak belirlenmiştir. Çan kömürünün 700°C sıcaklıkta gazlaştırılmasından %72 toplam dönüşüm, %37 karbon dönüşümü, 1251±26 mL toplam gaz ve 832±11 mL hidrojen gazı elde edilmiştir.

Çan kömürünün 0,5 mL dk-1 su akış hızında 600°C-900°C sıcaklıklarda gazlaştırılması sonucunda sıcaklık artışının üretilen toplam gaz hacmi ve hidrojen gazı hacmini arttırdığı gözlemlenmiştir. Toplam gaz hacmi ve hidrojen gazı hacminin en yüksek olduğu sıcaklık 900°C olmuştur. Çan kömürünün 0,5 mL dk-1 su akış hızı ve 900°C'de gazlaştırılması sonucu, %96 toplam dönüşüm, %63 karbon dönüşümü ile 1583±41mL hidrojen gazı içeren 2324±46 mL toplam gaz elde edilmiştir. Sıcaklığın 600°C'den 900°C'ye artırılmasıyla birlikte toplam gaz ve hidrojen miktarları sırasıyla 1344 mL ve 933 mL artmıştır.

Çan kömürünün 700°C sıcaklıkta gazlaştırılmasında farklı katalizörlerin gazlaştırmaya olan etkileri incelenmiş ve katalizör kullanımının gazlaştırmada toplam gaz ve hidrojen gazı üretimini arttırdığı gözlemlenmiştir. 700°C ve 900°C sıcaklıklarda katalizör eşliğinde yapılan gazlaştırmalarda en etkili 3 katalizör sırasıyla Na₂CO₃, NiCl₂ ve Fe₂O₃ olmuştur. Katalizör kullanımı hem düşük sıcaklıkta hem de yüksek sıcaklıkta gazlaştırma verimini arttırmıştır. Çan ve Tunçbilek linyitlerinin tek başlarına gazlaştırılmalarından, gazlaştırma performansını en çok arttıran üç katalizör sırasıyla Na₂CO₃, NiCl₂ ve Fe₂O₃ olmuştur. Na₂CO₃, NiCl₂ ve Fe₂O₃ katalizörlerinin kullanıldığı gazlaştırma deneylerinde de sıcaklık artışının toplam gaz hacmi ve hidrojen gazı hacmini arttırdığı tespit edilmiştir. Genel olarak sıcaklık artışı ile birlikte hem CO hem de

CO₂ hacimleri sıcaklık artışı ile birlikte artış gösterirken CH₄ oluşumu azalmıştır. Bütün katalizörler için en yüksek gaz hacminin elde edildiği gazlaştırma sıcaklığı 900°C'dir. Yüksek sıcaklıkta (900°C) yapılan deneylerden elde edilen sonuçlarda farklı katalizör kullanılmasına rağmen toplam gaz ve hidrojen hacimleri açısından belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. CO sonuçları incelendiğinde ise çok farklı sonuçlar gözlenmiştir. Kullanılan katalizör çeşidi ile birlikte CO değerleri de farklılık göstermiştir. 900°C sıcaklıkta yapılan kömür gazlaştırma deneylerinde en az CO (182 mL) Na₂CO₃'ün katalizör olarak kullanıldığı deneylerden elde edilirken en fazla CO (516 mL) NiCl₂'ün kullanıldığı deneylerden elde edilmiştir. Çan kömürünün sorgum ile birlikte gazlaştırılmasında kömür-sorgum karışımlarının sorgum oranlarının gazlaştırma etkinliğine olan etkileri incelenmiştir. Karışımın sorgum oranının belirli bir değerin üzerinde olmasının toplam gaz ve hidrojen üretimini azalttığı tespit edilmiştir. Çan kömürü/sorgum karışımlarının 700 °C'de gazlaştırılmasında, toplam gaz ve hidrojen gazı üretimi açısından en etkin sorgum konsantrasyonu %25 olarak belirlenmiştir. %25 sorgum kömür(Çan)/sorgum karışımlarının 0,5 mL dk-1 su akış hızı ve 700°C sıcaklıkta gazlaştırılmasından %81 toplam dönüşüm, %38 karbon dönüşüm verimi ile 1331±32 mL toplam gaz ve 929±22 mL hidrojen gazı elde edilmiştir. % 25 sorgum içeren kömür(Çan)-sorgum karışımlarının 700°C-900°C sıcaklık aralığında gazlaştırılmasında toplam gaz ve hidrojen gazı veriminin en yüksek olduğu sıcaklık, 2829±23 mL toplam gaz hacmi ve 2049±16 mL hidrojen gazı hacmi ile 900°C olarak belirlenmiştir. Sorgum-kömür (Çan) karışımlarının 900°C'de gazlaştırılmasında farklı katalizörlerin toplam gaz ve hidrojen gazı üretimindeki etkileri incelenmiş ve Na₂CO₃, NiCl₂ ve Fe₂O₃ katalizörlerinin toplam gaz üretimi ve hidrojen gazı üretimine katkı sağladığı gözlemlenmiştir. Birlikte gazlaştırmada toplam gaz ve hidrojen verimini en çok arttıran katalizör 3034±36 mL toplam gaz ve 2296±21 hidrojen gazı ile Na₂CO₃ olmuştur.

Çan kömürü ile yapılan gazlaştırma ve birlikte gazlaştırma deneylerinde toplam gaz ve hidrojen gazı hacminin en yüksek olduğu koşullarda Tunçbilek kömürü

kullanılmış ve sonuçlar Çan kömüründen elde edilenlerle karşılaştırılmıştır. Uçucu bileşen içeriği ve sabit karbon içeriğinin yüksek olmasından ötürü Çan kömüründen elde edilen toplam gaz ve hidrojen gazı hacimleri, tüm koşullarda Tunçbilek kömürü ile elde edilenlerden fazla olmuştur.

Sorgum ve kenaf biyokütleleri hidroliz işlemi ile çözündürülerek Çan kömürü ile birlikte gazlaştırılmış ve hidroliz ön işleminin gazlaştırma etkinliğine katkısı incelenmiştir. Bu amaçla gazlaştırma sistemi, gazlaştırma sıcaklığında su yerine hidroliz çözeltisi ile beslenmiştir. 700°C sıcaklıkta 0,3-2,0 mL dk-1 aralığındaki hidrolizat akış hızlarında yapılan birlikte gazlaştırma deneylerinde toplam gaz üretimi ve hidrojen gazı üretimi açısından en iyi akış hızı 0,5 mL dk-1 olarak belirlenmiştir. Çan kömürünün 700°C sıcaklıkta sorgum hidrolizati ile birlikte gazlaştırılmasından 1234±16 mL hidrojen gazı içeren 1810±25 mL toplam gaz; kenaf hidrolizati ile birlikte gazlaştırılmasından 1248±13 mL hidrojen gazı gaz içeren 1695±38 mL toplam gaz elde edilmiştir. Sıcaklığın kömür ile hidrolizat çözeltilerinin birlikte gazlaştırılmasındaki etkilerini incelemek amacıyla 0,5 mL dk1 hidrolizat akış hızında 700°C -900°C sıcaklık aralığında gazlaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çan kömürü ve biyokütle hidrolizatları ile yapılan birlikte gazlaştırma deneylerinde toplam gaz hacmi ve hidrojen gazı hacminin en yüksek olduğu sıcaklık 900°C olmuştur. Çan kömürünün 900°C sıcaklıkta sorgum hidrolizati ile birlikte gazlaştırılmasından 1587±19 mL hidrojen gazı içeren 2423±36 mL toplam gaz; kenaf hidrolizati ile birlikte gazlaştırılmasından 2245±24 mL hidrojen gazı gaz içeren 3060±46 mL toplam gaz elde edilmiştir.

İşlenmemiş biyokütle ve biyokütle hidrolizatları ile yapılan birlikte gazlaştırma deneylerinin tamamında üretilen toplam gaz hacmi ve hidrojen gazı hacimleri, biyokütle, biyokütle hidrolizati ve kömürün karışımlardaki oranlarının tek başlarına gazlaştırılmalarından elde edilen toplam gaz hacimlerinden yüksek olmuştur. Kömürün hem biyokütle hem de biyokütle hidrolizatları ile birlikte gazlaştırılmasının sinerjik etkileri bulunmaktadır. Çan kömürünün öğütülmüş katı sorgum ile birlikte gazlaştırılmasında üretilen gaz hacimlerinde 590 mL'si hidrojen

gazı olmak üzere toplam 720 mL artış gözlenirken sorgum hidrolizati ile yapılan birlikte gazlaştırmada üretilen toplam gazda 790 mL'si hidrojen gazı olmak üzere 1121 mL artış gözlemlenmiştir. Benzer şekilde Çan kömürünün işlenmemiş kenaf ile birlikte gazlaştırılmasında üretilen gaz hacimlerinde 600mL'si hidrojen gazı olmak üzere toplam 841 mL artış gözlenirken, kenaf hidrolizati ile yapılan birlikte gazlaştırmada, toplam gazda 723 mL'si hidrojen gazı olmak üzere 955 mL artış gözlemlenmiştir. İşlenmemiş biyokütle yerine biyokütle hidrolizatının kullanılması hem toplam gaz hem de hidrojen verimi açısından daha etkilidir.

Çan kömürü ve sorgumun hidrolizi işleminden sonra çözünmeden kalan katı atığın (HA) tek başına gazlaştırılmalarından elde edilen gazların toplam hacmi 2246 mL (1531 mL H₂) iken birlikte gazlaştırılmalarından 2012 mL'si hidrojen olmak üzere toplam 2790 mL gaz elde edilmiştir. Birlikte gazlaştırma sonucu üretilen gaz hacminde 481 mL'si hidrojen gazındaki artış olmak üzere toplam 544 mL artış meydana gelmiştir. Çan kömürünün ve sorgumun sub-kritik su koşullarında 250°C'de gazlaştırılmasından sonra kalan katının (HTA) tek başlarına gazlaştırılmalarından elde edilen gazların toplam hacmi ise 2179 mL iken (1475 mL H₂), HTA ve kömürün birlikte gazlaştırılmasından 2396 mL'si hidrojen gazı olmak üzere toplam 3620 mL gaz elde edilmiştir. Birlikte gazlaştırma ile üretilen gaz hacminde 925 mL'si hidrojen gazındaki artış olmak üzere toplam 1441 mL artış meydana gelmiştir.

Birlikte gazlaştırma sonucu üretilen gaz karışımının CO₂ oranının azaltılması prosesin çevresel etkileri açısından son derece önemli olduğundan üretilen gaz karışımının CaO adsorbanından geçmesi sağlanarak oluşan CO₂'nin CaCO₃ şeklinde tutularak karışımdan tecrit edilmesi sağlanmıştır ve gaz karışımlarının CO₂ oranları %2,5'a kadar düşürülmüştür.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam süresince maddi manevi hiçbir koşulu eksik etmeden varlığını ve desteğini daima hissettiren, değerli bilgisi ve tecrübesi ile daima beni geliştiren saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Arif HASANOĞLU'na emekleri için sonsuz minnetimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Uyumlu, huzurlu, çıkarsız, sevgi dolu ve her daim desteklendiğimi bildiğim bir ortamda çalışmamı sağlayan, maddi manevi hiçbir yardımını benden esirgemeyen sevgili dostum Şefika TÜRKER'e ve Ender FAKI'ya, ve birlikte güzel bir aile ortamında çalıştığımı bana hissettiren Çukurova Üniversitesi Kimya bölümü üyelerine en içten teşekkürlerimi sunarım.

Her koşulda varlıklarını yanımda hissettiğim, beni bu günlere sevgiyle getiren canım ailem, annem Aygöl SEÇER'e, Babam Yaşar SEÇER'e ve yaptığım her şeyi daha anlamlı kılan en büyük değerim, canım oğlum Boran Yoldaş'a sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XVI
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XX
1. GİRİŞ	1
1.1. Kömürün Yapısı Ve Özellikleri.....	4
1.1.1. Kömürlerin Sınıflandırılması	4
1.1.1.1. Kömürün Fiziksel Özellikleri.....	6
1.1.1.2. Yoğunluk.....	6
1.1.1.3. Gözeneklilik ve yüzey alanı	6
1.1.1.4. Sertlik.....	7
1.1.1.5. Öğütülebilirlik.....	7
1.1.2. Kömürün Kısa Analizi.....	7
1.1.2.1. Nem	7
1.1.2.2. Uçucu madde.....	7
1.1.2.3. Kül.....	8
1.1.3. Kömürün Elementel Analizi.....	8
1.1.3.1. Karbon ve Hidrojen İçeriği	8
1.1.3.2. Azot İçeriği	8
1.1.3.3. Oksijen İçeriği.....	9
1.1.3.4. Kükürt İçeriği.....	9
1.1.4. Kömürün Mineral Madde İçeriği	9
1.2. Dünyada ve Türkiye’de Kömür Kullanımı.....	10

1.3. Kömürün Gazlaştırılması	12
1.3.1. Temel Gazlaştırma Tepkimeleri ve Ürünleri.....	12
1.3.1.1. Uçucu Maddelerin Uzaklaşması (Devolatilizasyon)	13
1.3.1.2. Oksijenle Reaksiyonlar	13
1.3.1.3. Çar Reaksiyonları	14
1.3.1.4. Gaz Fazında Gerçekleşen Diğer Reaksiyonlar	14
1.3.2. Kömürün Özelliklerinin Gazlaştırmaya Etkileri	15
1.3.2.1 Nem.....	15
1.3.2.2. Kül.....	15
1.3.2.3. Sabit Karbon	15
1.3.2.4. Uçucu Madde	16
1.3.2.5. Tanecik boyutu.....	16
1.3.2.6. Kekleşme özelliği.....	16
1.3.2.7. Kül Erime Sıcaklığı.....	16
1.3.3. Gazlaştırma Sistemine Göre Kömür Gazlaştırma Prosesleri.....	17
1.3.3.1. Sabit Yatakta Gazlaştırma.....	17
1.3.3.2. Akışkan Yatakta Gazlaştırma.....	18
1.3.3.3. Sürüklemeli Yatakta Gazlaştırma	18
1.3.3.4. Eriyik Yatakta Gazlaştırma	18
1.3.4. Kömür Gazlaştırma ile Hidrojen Üretimi	19
1.3.4.1. Hidrojen Enerjisi	19
1.3.4.2 Kömürden Hidrojen Üretimi.....	19
1.3.4.3. Katalitik Su Buharı Gazlaştırma Yöntemi	21
1.3.5. Kömür ve Biyokütlenin Birlikte Gazlaştırılması	22
1.3.5.1. Lignoselülozik Biyokütlenin Yapısı ve Özellikleri.....	24
1.3.5.2. Biyokütle Kaynağı Olarak Sorgum.....	25
1.3.5.3. Biyokütle Kaynağı Olarak Kenaf.....	25
1.4. Deneysel Tasarım Yöntemi.....	25
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	29

3. MATERYAL VE METOT	47
3.1. Materyal	47
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	48
3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	49
3.2. Metot	50
3.2.1. Gazlaştırma Deneyleri.....	50
3.2.2. Biyokütlenin Hidrolizi	51
3.2.3. Katalizörlü Örneklerin Hazırlanması	52
3.2.4. Gaz Analizleri	52
3.2.5. GC/MS Analizleri	53
3.2.6. FTIR Analizleri	53
3.2.7. Deneysel Parametrelerin Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology, RSM) ile Değerlendirilmesi	54
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	57
4.1. Kömürün Gazlaştırılması	58
4.1.1. Gazlaştırma Süresinin Belirlenmesi.....	58
4.1.2. Su Akış Hızının Etkisi	59
4.1.3. Sıcaklığın Gazlaştırmaya Etkisi	66
4.1.4. Katalizörlerin Gazlaştırmaya Etkisi.....	70
4.1.4.1. Katalizör Miktarının Gazlaştırmaya Etkisi.....	70
4.1.4.2. Farklı Katalizörlerin Gazlaştırmaya Etkisi	73
4.2. Kömürün Biyokütle İle Birlikte Gazlaştırılması	78
4.2.1. Biyokütle Oranının Birlikte Gazlaştırmaya Etkisi.....	78
4.2.2. Sıcaklığın Birlikte Gazlaştırmaya Etkisi	83
4.2.3. Katalizör Kullanımının Birlikte Gazlaştırmaya Etkisi	87
4.2.4. Kömür Türünün Gazlaştırma ve Birlikte Gazlaştırmaya Etkisi.....	88
4.2.6. Çözücü Kullanımının Birlikte Gazlaştırmaya Etkisi	93
4.3. Kömür ve Biyokütle Hidrolizatlarının Birlikte Gazlaştırılması	98
4.3.1. Hidrolizat Akış Hızının Birlikte Gazlaştırmaya Etkisi.....	98

4.3.3. Kömür/Biyokütle Hidrolizatlarının Birlikte Gazlaştırılmasına Farklı Katalizörlerin Etkisi	107
4.4. Kömürün Çeşitli Atıklarla Birlikte Gazlaştırılması	108
4.5. Birlikte Gazlaştırmada CO ₂ Tecridi	111
4.6. Gazlaştırmaya Etki Eden Faktörlerin Yanıt Yüzey Yöntemi Kullanılarak Değerlendirilmesi	114
4.6.1. Deneysel Parametrelerin Toplam Gaz Hacmi ve Karbon Dönüşüm Verimine Etkisi	117
4.6.2. Deneysel Parametrelerin Hidrojen Gazı Üretimine Etkisi	124
4.6.3. Deneysel Parametrelerin Diğer Gazların Dağılımına Etkisi	128
4.6.4. H ₂ S Miktarı	133
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	135
5.1. Tek Başına Kömür Gazlaştırmaya Ait Sonuçlar	135
5.2. Kömür/ Biyokütle Karışımlarının Birlikte Gazlaştırılmasına Ait Sonuçlar	136
5.3. Kömürün Biyokütle Hidrolizatları ile Birlikte Gazlaştırılmasına Ait Sonuçlar	137
5.4. Kömür/Biyokütle Atıklarının Birlikte Gazlaştırılması	139
5.5. Gazlaştırmada CO ₂ Tecridi	140
5.6. Kömür/Biyokütle Karışımlarının Birlikte Gazlaştırılmasında Proses Koşullarının Yanıt Yüzey Yöntemi ile Değerlendirilmesi	140
KAYNAKLAR	141
ÖZGEÇMİŞ	151

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Kömürlerin sınıflandırılması.....	5
Çizelge 3.1. Kömür ve biyokütle örneklerinin kısa analiz sonuçları	47
Çizelge 3.2. Box-Behnken Deneysel tasarımında kullanılan bağımsız değişkenlerin kodları, aralık ve seviye değerleri.	55
Çizelge 4.1. 700°C sabit sıcaklıkta Çan kömürünün farklı akış hızlarında gazlaştırılmasından elde edilen gazların toplam hacimleri ve ürün dağılımları (H ₂ S gazı CdS şeklinde çöktürülmüştür).	60
Çizelge 4.2. Çan kömürünün farklı sıcaklıklarda gazlaştırılmasından elde edilen gazların hacimleri ve çöken CdS miktarları (0,5 mL dk ⁻¹ su akış hızı).	66
Çizelge 4.3. Çan kömürünün farklı oranlarda Na içeren Na ₂ CO ₃ katalizörü varlığında gazlaştırılmasına ait sonuçlar (Proses koşulları: 700°C sıcaklık; 0,5 mL dk ⁻¹ su akış hızı)	71
Çizelge 4.4. Farklı katalizörlerle yapılan kömür (Çan) gazlaştırma deneylerinden elde edilen gazların hacimleri ve CdS miktarları (Proses koşulları: 700°C sıcaklık; 0,5 mL dk ⁻¹ su akış hızı).	73
Çizelge 4.5. Na ₂ CO ₃ , NiCl ₂ ve Fe ₂ O ₃ katalizörleri kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan kömür (Çan) gazlaştırma deneylerinden elde edilen gazların ürün dağılımları (0,5 mL dk ⁻¹ su akış hızı).	77
Çizelge 4.6. Farklı oranlarda sorgum içeren Çan kömürü/sorgum karışımlarının birlikte gazlaştırılmalarından elde edilen gazların ürün dağılımları ve CdS miktarları (Proses koşulları: 700°C sıcaklık; 0,5 mL dk ⁻¹ su akış hızı)	79
Çizelge 4.7. Çan kömürü/sorgum karışımlarının farklı katalizörlere gazlaştırılmalarından elde edilen gaz hacimleri (Proses koşulları: 900°C sıcaklık; 0,5 mL dk ⁻¹ su akış hızı)	87

Çizelge 4.8. Çan ve Tunçbilek kömürlerinin tek başlarına ve sorgum ile birlikte gazlaştırılmalarından elde edilen gaz hacimlerinin karşılaştırılması.....	89
Çizelge 4.9. 700°C sıcaklıkta Çan kömürü/sorgum karışımlarının çeşitli çözücülerle yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen gaz hacimleri	94
Çizelge 4.10. 900°C sıcaklıkta Çan kömürü/sorgum karışımlarının çeşitli çözücülerle yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen gaz hacimleri	96
Çizelge 4.11. Kenaf hidrolizati, sorgum hidrolizati ile Çan kömürünün 700°C sıcaklıkta farklı hidrolizat akış hızlarında gazlaştırılmalarından elde edilen gazların hacimleri	101
Çizelge 4.12. Kenaf hidrolizati ve sorgum hidrolizati ile Çan kömürünün farklı sıcaklarda gazlaştırılmalarından elde edilen gaz hacimleri (0,5 mL dk ⁻¹ hidrolizat akış hızı)	104
Çizelge 4.13. Çan Kömürü, kenaf, sorgum, kenaf hidrolizati, sorgum hidrolizati ve bunların birlikte gazlaştırılmasından elde edilen gazların hacimleri (Proses koşulları: 900°C; 0,5 mL dk ⁻¹ akış hızı).....	106
Çizelge 4.14. Sorgum hidrolizati ile Çan kömürünün farklı katalizörler kullanılarak birlikte gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünlerin dağılımları (Proses koşulları: 0,5 mL dk ⁻¹ hidrolizat akış hızı; 900°C sıcaklık).....	108
Çizelge 4.15. Çan kömürünün hidroliz katı atığı ve hidrotermal gazlaştırma atığı ile birlikte gazlaştırılmasından elde edilen gazların hacimleri (Proses koşulları: 0,5 mL dk ⁻¹ su akış hızı; 900°C sıcaklık)	109
Çizelge 4.16. Deneysel tasarımda kullanılan değişkenlerin kodları ve seviyeleri.....	114

Çizelge 4.17. Box–Behnken deneysel tasarımı ve elde edilen sonuçlar.	115
Çizelge 4.18. Toplam gaz hacmi ve karbon dönüşüm verimine ait ANOVA sonuçları.....	117
Çizelge 4.19. H ₂ hacmine ait ANOVA sonuçları.....	124
Çizelge 4.20. CO ₂ , CO ve CH ₄ hacimlerine ait ANOVA sonuçları.....	129





Şekil 3.1. Gazlaştırma sistemi.....	51
Şekil 4.1. Çan kömürünün gazlaştırılmasına ait zaman–toplam gaz oluşum grafiği (Proses koşulları: 700°C sıcaklık; 1,0 g (kbb) kömür; 0,5 mL dk ⁻¹ su akış hızı).....	58
Şekil 4.2. 700°C sabit sıcaklıkta Çan kömürünün farklı akış hızlarında gazlaştırılmasına ait toplam dönüşüm (TD), karbon dönüşüm verimi (KDV) ve hidrojen seçiciliği (HS) sonuçları.....	62
Şekil 4.3. Gazlaştırma deneylerinde önce orijinal kömürün (Çan) ve gazlaştırma sonrası reaktörde kalan katının FT–IR spektrumları (Proses koşulları: 0,5 mL dk ⁻¹ su akış hızı ve 700°C gazlaştırma sıcaklığı).	63
Şekil 4.4. 700°C sabit sıcaklık ve farklı akış hızında yapılan kömür gazlaştırma (Çan) deneyleri sonrasında rezervuar kabında toplanan sıvıların GC/MS analizleri sonuçları.	65
Şekil 4.5. Sıcaklığın toplam dönüşüm (TD), karbon dönüşüm verimi (KDV), ve hidrojen seçiciliğine (HS) etkisi (0,5 mL dk ⁻¹ su akış hızı).	67
Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda yapılan kömür (Çan) gazlaştırma deneyleri sonrasında kalan katı artıklarının FT–IR spektrumlarının karşılaştırılması (0,5 mL dk ⁻¹ su akış hızı).	69
Şekil 4.7. Farklı sıcaklıklarda yapılan kömür (Çan) gazlaştırma deneylerinden elde edilen sıvıların GC/MS analizi sonuçları.....	70
Şekil 4.8. Çan kömürünün farklı oranlarda Na içeren Na ₂ CO ₃ katalizörü varlığında gazlaştırılmasına ait toplam dönüşüm (TD), karbon dönüşüm verimi (KDV) ve hidrojen seçiciliğine (HS) ait sonuçlar (Proses koşulları: 700°C sıcaklık; 0,5 mL dk ⁻¹ su akış hızı).	72

Şekil 4.9. Farklı katalizörlerin toplam dönüşüm (TD), karbon dönüşüm verimi (KDV) ve hidrojen seçiliğine (HS) etkisi (Proses koşulları: 700°C sıcaklık; 0,5 mL dk ⁻¹ su akış hızı).	74
Şekil 4.10. Farklı katalizörler kullanılarak yapılan kömür (Çan) gazlaştırma deneylerinden sonra toplanan sıvıların GC/MS analizleri (Proses koşulları: 700°C sıcaklık; 0,5 mL dk ⁻¹ su akış hızı)	75
Şekil 4.11. Çan kömürü/sorgum karışımlarının birlikte gazlaştırılması prosesinde % sorgum oranlarının toplam dönüşüm (TD), karbon dönüşüm verimi (KDV) ve hidrojen seçiliğine (HS) etkisi (Proses koşulları 0,5 mL dk ⁻¹ su akış hızı; 700°C sıcaklık)	80
Şekil 4.12. Sorgum, kömür (Çan) ve kömür/sorgum karışımlarının birlikte gazlaştırılmalarından elde edilen gaz hacimlerinin karşılaştırılması (Proses koşulları: 700°C sıcaklık; 0,5 mL dk ⁻¹ su akış hızı)	82
Şekil 4.13. Sorgum, kömür ve kömür/sorgum karışımlarının gazlaştırmaları sonrasında toplanan sıvıların GC/MS analizleri (Proses koşulları: 700°C sıcaklık; 0,5 mL dk ⁻¹ su akış hızı)	83
Şekil 4.14. %25 sorgum içeren Çan kömürü/sorgum karışımlarının farklı sıcaklıklarda gazlaştırılmalarından elde edilen gaz hacimlerinin karşılaştırılması (Proses koşulları: 0,5 mL dk ⁻¹ su akış hızı).....	84
Şekil 4.15. Sıcaklığın Çan kömürü/sorgum karışımlarının birlikte gazlaştırılmasında karbon dönüşüm verimi ve hidrojen seçiciliğine etkisi (Proses koşulları: 0,5 mL dk ⁻¹ su akış hızı)	85
Şekil 4.16. Kömür (Çan), sorgum ve kömür/sorgum karışımlarının gazlaştırılmalarından elde edilen gaz hacimlerinin karşılaştırılması (Proses koşulları: 900°C sıcaklık; 0,5 mL dk ⁻¹ su akış hızı)	86
Şekil 4.17. Kömür (Çan), sorgum ve kenaf ile kömür/sorgum ve kömür kenaf karışımlarının gazlaştırılmalarından elde edilen gaz hacimlerinin karşılaştırılması (Proses koşulları: 900°C sıcaklık; 0,5 mL dk ⁻¹ su akış hızı)	92

Şekil 4.18. Çan kömürü/sorgum karışımlarının çeşitli çözücülerle birlikte gazlaştırmaları sonrasında oluşan katran miktarlarının karşılaştırılması (Proses koşulları: 0,5 mL dk ⁻¹ çözücü akış hızı; 700°C sıcaklık)	95
Şekil 4.19. Çan kömürü/sorgum karışımlarının çeşitli çözücülerle birlikte gazlaştırmaları sonrasında oluşan katran miktarlarının karşılaştırılması (Proses koşulları: 0,5 mL dk ⁻¹ çözücü akış hızı; 900°C sıcaklık)	98
Şekil 4.20. Sorgum hidrolizatı ile kömürün (Çan), 700°C sıcaklıkta farklı hidrolizat akış hızlarında yapılan gazlaştırma deneyleri sonrasında toplanan sıvıların GC/MS analizleri	103
Şekil 4.21. CaO miktarının ürün gazının H ₂ oranına etkisi.....	112
Şekil 4.22. CaO miktarının ürün gazının CO ₂ oranına etkisi.....	112
Şekil 4.23. Gazlaştırma öncesi CaO, gazlaştırma sonrası CaO ve CaCO ₃ 'ün FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması (3g CaO, 900 °C).....	113
Şekil 4.24. Toplam gaz hacmi (a) ve karbon dönüşüm veriminin (b) beklenen ve gözlenen değerler grafikleri.	119
Şekil 4.25. Toplam gaz hacmine (mL) ait 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri;	120
Şekil 4.26. Karbon dönüşüm verimine ait 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri (%);	121
Şekil 4.27. Toplam gaz hacmi ve karbon dönüşüm verimi için etkileşim grafikleri a) sıcaklık ve akış hızı etkileşiminin toplam gaz hacmine etkisi; b) sıcaklık biyokütle oranı etkileşiminin toplam gaz hacmine etkisi; c) sıcaklık biyokütle oranı etkileşiminin karbon dönüşüm verimine etkisi.....	123
Şekil 4.28. Hidrojen hacminin beklenen ve gözlenen değerler grafiği.	125
Şekil 4.29. Hidrojen gazı hacmi için a) sıcaklık akış-hızı etkileşimi; b) sıcaklık-biyokütle oranı etkileşimi.....	126
Şekil 4.30. Hidrojen hacmine ait 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri;	127

Şekil 4.31. CO ₂ hacmine ait 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri.....	130
Şekil 4.32. CO hacmine ait (mL) 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri;.....	131
Şekil 4.33. CH ₄ hacmine ait 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri.....	133
Şekil 4.34. CdS miktarının sıcaklık (°C ve biyokütle oranına (%) bağlı 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği.	134



SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	: Santigrat derece
ağ	: Ağırlık
ANOVA	: Analysis of Variance (Varyans analizi)
Ar	: Argon
ASTM	: American Society for Testing and Materials
BBD	: Box-behnken design (Box-Behnken deneysel tasarımı)
dk	: Dakika
DMF	: Dimetilformamid
FT-IR	: Fourier transform infrared
g	: Gram
GC	: Gas chromatography (gaz kromatografisi)
GC/MS	: Gas chromatography-Mass spectrometry (Gaz Kromatografisi /Kütle Spektrometresi)
HA	: Hidroliz atığı
He	: Helyum
HS	: Hidrojen seçiciliği
HTA	: Hidrotermal gazlaştırma atığı
kb	: Kuru baz
KDV	: Karbon dönüşüm verimi
kg	: Kilogram
Kkb	: Kuru külsüz baz
MJ	: Mega joule
mL	: Mililitre
NMP	: N-metil-2-pirrolidon
R ²	: Korelasyon sabiti
RSM	: Response surface methodology (Yanıt Yüzey Yöntemi)

TD : Toplam dönüşüm
THF : Tetrahidrofur



1.GİRİŞ

Dünyada gerek çevre kirliliği kaygıları gerekse petrole dayalı enerji kaynakları rezervlerinin azalmaya yüz tutması nedeniyle yeni ve sürdürülebilir enerji politikalarının geliştirilmesi bir zorunluluk haline gelmiştir. Sürdürülebilir enerji üretimi için yeterli enerji kaynağı, teknolojilerin teknik ve uygulanabilir olması çevre dostu olması önemlidir.

Kömür, yeryüzünde en yaygın olarak bulunan ve en büyük rezerve sahip olan fosil yakıttır. Petrol ve doğal gazla dünyada daha eşit bir dağılıma ve çok daha uzun ömre sahiptir. Dolayısıyla, kömürün tüm çevresel kısıtlamalara rağmen çok daha uzun yıllar enerji üretimindeki yerini koruyacağı hatta kullanımının çeşitlenerek artacağı açıktır. Bu nedenle kömür, pek çok ülkenin son dönem enerji politikasında sürekli ve önemli bir yer edinmiş durumdadır (World Energy Outlook, 2017). Ancak taşıma, depolama, yanma ve çevre kirliliği ile ilgili sınırlamalar kömürün kullanımında bazı sıkıntılara yol açmaktadır. Bu nedenle kömürün yeni nesil, temiz enerji kaynakları arasında gösterilebilmesi ve günümüz enerji kullanım standartlarına ulaştırılabilmesi için, kömür işleme proseslerinde söz konusu sınırlandırılmaları ortadan kaldıracak bazı yeniliklerin yapılması gerekmektedir. Kömürden gaz üretimi, yüksek verimlilik, gaz ürününün kolaylıkla kullanılabilmesi, ucuz ve basit dağıtımının yapılabilmesi, çevre için kabul edilebilir şekilde yanması ve gazın hammadde olarak kullanılabilme olanakları açısından önemlidir (Minchener 2005). Bu sebeplerden ötürü kömür gazlaştırma proseslerinin iyileştirilmesi ve yeni proseslerin geliştirilmesi enerji sektöründeki güncel çalışmalarda kendine önemli bir yer edinmiş durumdadır.

Lignoselülozik biyokütleler “karbondioksit nötral” olduklarından atmosferdeki karbondioksit miktarına net bir artışa neden olmamaktadırlar. Bu materyallerden elde edilen yakıtların kullanılması sonucu açığa çıkan karbon dioksit miktarı (tecrit edilmediğinde) lignoselülozik biyokütlenin yetişmesi esnasında tüketilen karbondioksitle dengelenmektedir (Nanda ve ark., 2015).

Ayrıca lignosellülozik biyoküteller fazla su gerektirmeden hızla büyüdüklerinden ve genetik modifikasyonlarla selüloz ve hemiselüloz içerikleri zenginleştirilebildiğinden iyi bir sürdürülebilir enerji kaynağı olarak düşünülebilir. Biyokütleden hidrojen üretimi için başlıca yöntemler biyokütlenin pirolizi, hidrotermal ve “buhar reformlama” yöntemleridir (Ni ve ark., 2006). Buhar reformlama yönteminde buharın oluşturulması için ek “buhar üretici ünite” kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklık buhar gazlaştırması öncesinde biyokütlenin kurutulması da gerekmektedir ve bu işlem ekstra bir enerji harcanmasına yol açar. Diğer taraftan, son zamanlarda geliştirilen biyokütleden sulu faz reformlama (APR) yöntemi ile hidrojen eldesi daha düşük sıcaklıklarda (~230-250°C) gerçekleştiği için piroliz ve diğer geleneksel gazlaştırma yöntemlerinden daha avantajlıdır (Hesenov ve ark., 2010). Ancak, APR prosesinde suyu sıvı halde tutmak için yaklaşık 50-60 bar basınç uygulaması yöntemin olumsuz yönlerinden birisidir. APR tekniğinin bir başka olumsuz yönü, APR prosesi ile gerçek biyokütle gazlaştırıldığında organik karbonun yaklaşık %50’sinden daha azının gazlaştığı ve gaz ürünlere dönüştüğüdür.

Son zamanlarda yapılan çalışmalar, kömürü veya biyokütleyi tek başına gazlaştırmak yerine kömür/biyokütle karışımlarını birlikte gazlaştırmanın avantajları üzerinde yoğunlaşmıştır. Düşük kükürt ve düşük kül içeriğine sahip çeşitli biyokütle kaynakları ve yüksek kükürt ve kül içerikli kömürlerin birlikte gazlaştırılması kömürün yeni nesil enerji kaynakları arasına entegrasyonu açısından umut verici bir teknolojidir. Biyokütle ile birlikte gazlaştırma yolu ile, kömürün tek başına gazlaştırılmasından meydana gelen CO₂, NO_x ve SO_x gibi çevre dostu olmayan gazların miktarı azaltılabilir (Brar ve ark., 2012). Ayrıca karbon türevi materyallerin gazlaştırmasında, gazlaştırma verimini arttıran en etkili katalizörler alkali metal tuzlarıdır (özellikle potasyum) (McKee ve Chatterji, 1978). Bununla birlikte, bu tuzlar çok pahalıdır ve potasyum tuzlarının çoğu, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen gazlaştırma sırasında gaz fazına geçer. Biyokütlerde doğal olarak bulunan minerallerin çoğu, kömürdeki ile aynıdır ancak farklı oranlardadır.

Biyokütlenin yapısında doğal olarak bulunan potasyum (K), sodyum (Na) ve kalsiyum (Ca) tuzlarının katalitik etkisi yavaş kinetiğe sahip olan ve genel gazlaştırma işlemini geliştiren reaksiyonları destekleyerek gazlaştırma prosesinin verimini artırır (Wood ve Sancier, 1984).

Birlikte gazlaştırmada kullanılan lignoselülozik biyokütle, selülozun kristallenmesi ve lignin ile hemiselülozlar arasında bitki hücresi duvarındaki ester ve eter bağlantıları yoluyla kovalent çapraz bağlanmalar nedeniyle karmaşık bir yapıya sahiptir ve ısı işlemlere karşı direnç gösterir. Lignoselülozik biyoküteller lignin yapısının içine hapsolmuş şekerlerin çıkarılması, selüloz ve hemiselülozun ligninden ayrılması ve monosakkaritlere parçalanması gerekmektedir. Bu nedenle, lignoselülozik biyokütleye bazı ön işlemler uygulanabilir ve bu ön işlemler genel ortak gazlaştırma sürecini iyi yönde etkileyebilir. Örneğin torrefikasyon biyokütlenin oksijensiz ortamda ısı işleme tabi tutulduğu bir prosestir (Ahmad ark., 2016). Yapısal nemi uzaklaştırmak, hemiselülozu tamamen ayrıştırmak ve kısmen selülozu ayırmak için genellikle 250–300 °C sıcaklıkta yapılır. Torrefiye edilmiş biyokütle ile yapılan birlikte gazlaştırma işlemlerinde yüksek H₂ ve CO verimi elde edildiğini gösteren çalışmalar bulunmaktadır (Prins ve Janssen, 2006). Sub-kritik su ile yapılan hidroliz işlemi, reaksiyon ortamında suyun kullanıldığı ve lignoselülozik biyokütle yapısını parçalamak için uygun olan oldukça çevre dostu başka bir ön işlemdir. Sub-kritik su hidrolizi ile biyokütle materyalleri, 250 °C sıcaklıkta %70–%75 oranında çözündürülebilmektedir (Irmak et al. 2013). Hidroliz edilmiş biyokütlenin ve kömürün birlikte gazlaştırılması, hidroliz yoluyla biyokütlenin gazlaştırılabilir içeriğinin artması nedeniyle daha yüksek gazlaştırma verimlerine yol açabilir.

Bu çalışmada öncelikle katı biyokütle materyalleri sorgum ve kenafın Çan ve Tunçbilek linyitleri ile birlikte gazlaştırılması ile yüksek verimde hidrojen üretimi için etkin olan hammadde türü, karışımdaki biyokütle oranı, gazlaştırma ajanının akış hızı, sıcaklık vb. gibi çeşitli parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Daha sonra kömürlerin ham biyokütle ile gazlaştırılmalarının yanı sıra biyokütle

hidrolizatları ile (çözündürülmüş biyokütle) birlikte gazlaştırılması gerçekleştirilmiştir. İşlenmemiş biyokütle ile yapılan birlikte gazlaştırma deneylerinin gazlaştırma ve hidrojen verimleri, hidroliz çözeltileri ile yapılan birlikte gazlaştırma deneylerinin sonuçları ile karşılaştırarak biyokütlenin hidrolizinin birlikte gazlaştırmaya etkileri değerlendirilmiş ve sinerjik etkiler ortaya koyulmuştur. Geleneksel gazlaştırma yöntemlerinde su buharı bir buhar jeneratörü yardımıyla üretilerek kullanılmaktadır. Bu çalışmada gazlaştırıcı ajan olarak kullanılan su buhar jeneratörü ile üretilmek yerine gazlaştırma reaktörünün girişinde doğrudan buharlaştırılmıştır.

1.1. Kömürün Yapısı Ve Özellikleri

Kömür karbon, hidrojen ve oksijen gibi elementlerin bileşiminden oluşan, bitki artıklarının zamanla ısı, basınç ve mikrobiyolojik etkilerin sonucunda fosilleşmesi ile meydana gelmiş yanabilen bir kayadır. Çürüyen bitkilerin su altına inmesi sonucunda kısmi parçalanmaları meydana gelir. Aerobik bakteriler su oksijenini kullanır ve oluşan bakteriyel metabolizma ürünleri parçalanma sürecinin anaerobik bakteriler tarafından devam ettirilmesini engeller. Bitki artıklarının bataklıkların dibinde birikmesi parçalanmalarından daha hızlı gerçekleşir ve biriken bu bitkisel artıklar turbaları meydana getirir ve daha sonra kömürleşme süreci sonucunda bu günün kömürünü oluştururlar (Bend, 1992). Kömürün fiziksel ve kimyasal yapısı zamanla değişmektedir. En genç (an az kömürleşen) kömür linyittir. Linyit zamanla alt-bitümlü, bitümlü ve en sonunda antrasite dönüşür. Kömürün özellikleri çeşidine göre değişir ve kömür çeşidi kömür işleme proseslerinde oldukça önemli bir parametredir.

1.1.1. Kömürlerin Sınıflandırılması

Kömürleşmede biyokimyasal evre “turbalaşma” ve başkalaşma evresi “kömürleşme” olmak üzere iki evre bulunmaktadır. Turbalaşma evresinde bitki bataklıklarındaki aerobik bakteriler, bitkilerin karbohidrat ve protein gibi

bileşenlerini bozundurarak CO₂, metan, amonyak ve su gibi gaz ve sıvı bileşenlere ayrıştırır ve bu biyokimyasal bir süreçtir. Turbalaşma evresinde hümik asit ve hümik asitin çözünmüş Na, Ca, Mg, Fe, Al gibi katyonlarla birleşmesi sonucu hümatlar oluşur. Kömürleşmede ise turbanın jeolojik ve kimyasal etkiler sonucu farklı derecelerde kömürler oluşmaktadır. Kömürleşme evresinde hüminitler vitrinite dönüşür. Kömürleşme derecesi yükseldikçe, vitrinit bileşimindeki oksijen ve uçucu madde oranı azalır, karbon oranı artar (Orem and Finkelman 2013). Kömür; turbadan başlamak üzere sırasıyla kömür, yarı bitümlü kömür, bitümlü kömür ve antrasit ve meta antrasit evrelerinden oluşur. Kömürün sınıflandırılmasında temel olarak kömür cinsi, sabit karbon içeriği, karbon /hidrojen oranı, uçucu madde içeriği, topaklanma (aglomerasyon), ısı değeri ve petrografik özellikleri dikkate alınmaktadır. ASTM D 388 Standardına göre meta antrasitten yüksek uçucu bileşene sahip A bitümlü kömürüne kadar olan sınıflandırma, kömürün sabit karbon içeriğine ve uçucu madde içeriğine göre yapılmaktadır (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1. Kömürlerin sınıflandırılması

Sınıf	Kömürleşme Derecesi	Sabit Karbon (%)	Uçucu Mineral Madde (%)	Isıl değer
Antrasit	Meta antrasit	98	2	≥7780
	Antrasit	92-98	2	≥7780
	Yarı Antrasit	86-92	8-14	≥7780
Bitümlü Kömürler	Düşük uçuculu	78-86	14-22	≥7780
	Orta uçuculu	69-78	22-31	≥7780
	Yüksek uçuculu A	≤69	≥31	≥7780
	Yüksek uçulu B	≤69	≥31	7220-7780
	Yüksek uçuculu C	≤69	≥31	5830-7220
Alt Bitümlü Kömürler	Alt bitümlü A	≤69	≥31	5835-6390
	Alt Bitümlü B	≤69	≥31	5275-5835
	Alt Bitümlü C	≤69	≥31	4610-5275
Linyitler	Linyit A	≤69	≥31	3500-4610
	Linyit B	≤69	≥31	3500

Bir kömürün fiziksel ve kimyasal özellikleri, kömür kalitesinin belirlenmesinde ve kullanım alanlarının belirlenmesinde kullanılır. Kömür

kalitesinin belirlenmesi amacıyla birçok uluslararası analiz standardı kullanılmaktadır; ASTM (American Society for Testing and Materials), ISO (International Organisation for Standardisation).

Kömürün kimyasal analizleri genellikle kısa ve elementel analiz olmak üzere ikiye ayrılır. Ayrıca bunlara ek olarak kömürlerin ısı özelliklerinin belirlendiği analizler de bulunmaktadır. Kısa analizler kömürdeki nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarını gösterirken, elementel analizlerde kömürdeki kimyasal elementlerin (karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt) miktarı tespit edilir. Diğer kömür analizleri kömürdeki; kükürt şekilleri, karbonat, klor ve fosfat miktarlarının belirlenmesini, kül ve iz element analizlerini kapsar (Kural, 1998).

1.1.1.1. Kömürün Fiziksel Özellikleri

1.1.1.2. Yoğunluk

Kömür kullanımını etkileyen özelliklerden biridir. Yığın yoğunluğu, görünür yoğunluk ve gerçek yoğunluk olmak üzere üçe ayrılır. Yığın yoğunluğu belirli bir hacimdeki kömürün ağırlığını hesaplamak için kullanılır ve depolama alanlarının belirlenmesi için önem teşkil eder. Görünür yoğunluk, kömür ağırlığının görünür hacme bölünmesiyle elde edilen yoğunluktur. Gerçek yoğunluk ise gözeneksiz katının birim hacminin ağırlığı olarak tanımlanır. Gerçek yoğunluk kömür yaşına göre değişiklik gösterir (Kural, 1998).

1.1.1.3. Gözeneklilik ve yüzey alanı

Gözeneklilik katı maddelerin boşluk veya gözenek hacimlerinin yüzdesidir. Kömür için; Makro gözenekli yapı: Çapları 200 Å'den büyük; Geçiş gözenekleri: Çapları 20-200 Å arası; Mikro gözenekli yapı: Çapları 20 Å' den küçük olan gözeneklerdir (Kural, 1998).

1.1.1.4. Sertlik

Sertlik derecesi kömür taneciklerinin askıda tutulduğu kömür-su karışımı yakıtlarda veya sıvılaştırma proseslerinde önemlidir. Bu proseslerde kömür tanecikleri parçalanarak proses mekanizması elemanlarının deforme olmasına sebebiyet verebilir.

Kömürleşme dereceleri farklı olan kömürlerin Mohs sertlik ölçeğinde aldıkları yaklaşık değerler linyitler için 1-3; bitümlü kömürler için 2,5-3,0 ve antrasitler için 3-4 şeklindedir (Kural, 1998).

1.1.1.5. Öğütülebilirlik

Kömürlerin standart yük ve devir altında sekiz çelik küre ile öğütülmesi prensibine dayanarak 200 mesh elekten geçen kömürün ağırlığı kullanılır. Öğütülebilirlik Hardgrove indeksiyle ölçülür. Bitümlü kömürler en kolay öğütülebilen kömürlerken antrasit ve linyitlerin öğütülmesi zordur (Kural, 1998).

1.1.2. Kömürün Kısa Analizi**1.1.2.1. Nem**

Kömürleşme derecesi arttıkça kömürün ocak çıkışında içerdiği nem miktarı azalmaktadır. Linyitler yaklaşık % 20-30 oranında nem içermektedirler. Kömürde nem üç şekilde bulunur; fiziksel olarak kömüre bağlı higroskopik nem; kömür yüzeyinde tutulan yüzey nemi ve molekül veya hidrat suyu. Kömür numunelerinde nem genel olarak 0,25 mm'nin altında öğütüldükten sonra, kuru hava sirkülasyonu olan bir etüvde 104-110 °C de 1 saat süre ile bekletildikten sonra ağırlık kaybından yola çıkılarak hesaplanır (ASTM, 1991).

1.1.2.2. Uçucu madde

Kömürün oksijensiz ortamda ısınması kimyasal olarak değişikliğe uğramasına neden olur ve çoğunlukla karbon monoksit, hidrojen metan ve yanıcı hidrokarbonlar olmak üzer, karbondioksit, su buharı ve katran buharını içeren

uçucu madde çıkışı olur. Kömür yaşı arttıkça uçucu maddenin miktarı ve içeriğindeki yanıcı olmayan gazların oranları azalır. Kömürün uçucu madde içeriği 875-1050 °C arasında değişen sürelerde uğradığı ağırlık kaybından içerdiği nemin çıkarılması ile hesaplanır. Uçucu madde analizinde ASTM D 3175, ISO 562 gibi analiz standartları kullanılır.

1.1.2.3. Kül

Kömürün yanmasının ardından kalan kül, kömürün hidrat suyunun kaybı, karbonatların parçalanması, sülfürlerin parçalanması, alkali metal ve klorürlerin uçucu hale gelmesi ve oksitler, silikatlar ve silikanın yüksek sıcaklıklarda tepkimeye girerek yeni bileşiklerin oluşması gibi olaylarla oluşur. Kül bileşenleri genellikle yanmanın gerçekleştiği şartlara bağlı olarak silikatların, oksitlerin ve sülfatların karışımları halinde bulunur. Kül analizinde genellikle saptanan bileşikler; SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 , K_2O , Na_2O , P_2O_5 ve SO_3 tür.

1.1.3. Kömürün Elementel Analizi

1.1.3.1. Karbon ve Hidrojen İçeriği

Kömürde karbon ve hidrojen, hem organik hem de inorganik yapılarda bulunur. Kömürleşme derecesi arttıkça hidrojen/karbon oranı karbon oranının artması ile birlikte artar. Kömür, içerdiği karbon ve hidrojenin saptanması amacıyla kapalı sistemlerde belli bir sıcaklıkta yakılır ve ardından oluşan karbondioksit ve suyun adsorplanan miktarları hesaplanır. Kömürün karbon ve hidrojen oranı doğrudan ısıl değerini etkilemektedir (Kural, 1998).

1.1.3.2. Azot İçeriği

Kömür azotunun kaynağı bitkisel ve hayvansal proteinler, azotça zengin bitkiler ve klorofilden kaynaklandığı kabul edilmektedir (Flaig, 1968). Kömürün içerdiği azotun tamamı organik yapıdadır ve primer, sekonder ve tersiyer aminler; nitriller, prioller, piridinler ve amidler gibi fonksiyonel grupları oluştururlar.

Kömürün yakılması sonucunda oluşan azot oksitler, kükürt oksitlerle beraber önemli çevre kirleticileridir. Bu açıdan kömür işleme proseslerinde kömürün azot içeriği çevresel açıdan önem kazanmaktadır. Kömürün azot içeriğinin saptanmasında yaygın olarak Kjeldal yöntemi kullanılmaktadır (ASTM D 3179, ISO 332 ve ISO 333 standartları).

1.1.3.3. Oksijen İçeriği

Kömürde oksijen, hidroksil (fenoller), eter, karboksilik asit, karbonil, furan, piran ve esterler gibi fonksiyonel gruplarda bulunur. Kömürün oksijen içeriği kuru külsüz bazda ağırlığının C, H, N ve S içermeyen kısmı olarak hesaplanır (Kural, 1998).

1.1.3.4. Kükürt İçeriği

Kömür organik ve inorganik kükürt olmak üzere iki tür kükürt içerir. Hidrokarbon yapısına bağlı kükürtler organik kükürt olarak nitelendirilirken, kömürün yapısında düzenli bir şekilde dağılmış olarak bulunurlar. İnorganik kükürtler ise sülfat, disülfür ve elementel kükürt şeklinde bulunmaktadır. Kömürün yakılması sonucu oluşan kükürt dioksit hava kirliliğinin başlıca sebeplerindendir. Yanma sırasında kükürdün bir kısmı külde kalmaktadır.

1.1.4. Kömürün Mineral Madde İçeriği

Mineral madde kömürün organik yapısının parçası olmayan elementlerden oluşur. Kömürün mineral madde içeriğinin %95'inden fazlasını killi mineraller, karbonat mineralleri, kükürtlü mineraller ve silikat mineralleri olmak üzere majör bileşenler oluşturur. Kömür kullanılan proseslerde ortaya çıkan korozyon, cüruf vb. sorunlar çoğunlukla bu mineral içeriğinden kaynaklanır. Killi mineraller, alümino silikatlardan meydana gelir ve mineral madde içeriğinin yaklaşık %50 sini oluşturur. Karbonat mineralleri kalsit, sideriti dolomitin yanı sıra demir, magnezyum ve manganın karbonatlarını içerir. Kükürtlü mineraller genellikle

FeS₂'ü iki kristal şekli olan pirit ve markasiti içerirken, silikatların çoğunluğu kuvars şeklindedir ve toplam mineral maddenin %15-20'sini oluşturur (Kural, 1998).

1.2. Dünyada ve Türkiye’de Kömür Kullanımı

(BP) 2019 dünya kömür rezervleri raporuna göre, 2018 yılı sonu itibariyle 990 milyar ton kömür rezervinin yaklaşık 700 milyar ton ile %67'sini antrasit ve bitümlü kömürler oluştururken yaklaşık 325 milyon ton ile %33'ünü yarı-bitümlü kömürler ve linyitler oluşturmaktadır (BP, 2019). Bu kömürlerin %42,2'si Pasifik-Asya bölgesinde, %24,5'i Kuzey Amerika'da (Kanada, Meksika ve ABD), %27,9'u bağımsız devletler topluluğunda (Kazakistan, Özbekistan, Rusya Federasyonu vd. CIS ülkeleri), %12,8'i Avrupa, %1,4'ü Orta Doğu ve Afrika ve %1,3'ü Güney Amerika'da bulunmaktadır (BP, 2019). Dünya kömür rezervlerinin %0,1'i ise Türkiye’de bulunmaktadır. Kömür tüketiminde 2018 yılında dünya çağında %0,9'luk bir artış meydana gelmiştir ve bu artışta çoğunlukla Çin ve Hindistan olmak üzere Türkiye ve Rusya'nın katkıları bulunmaktadır. İklim politikaları, yenilenebilir enerji ve doğal gazdan ile artan rekabet ve Avrupa Birliği'ndeki yüksek CO₂ emisyonu maliyetleri (2018'de üç kat artış) nedeniyle Avrupa'da altıncı yıl için kömür tüketimi düşerken, Türkiye'de kömür talebinin %11 arttığı rapor edilmiştir (Global Energy Trends, 2019). Türkiye 2018 yılı sonu itibariyle yılda 42,3 milyon ton ile Avrupa'nın en çok kömür tüketen üçüncü ülkesi olmuştur. Türkiye rezerv ve üretim miktarları açısından linyitte dünya ölçeğinde orta düzeyde, taşkömüründe ise alt düzeyde değerlendirilebilir.

Türkiye’de, doğal gaz ve petrol rezervleri oldukça sınırlıdır ancak 1,3 milyar ton taşkömürü ve 13,4 milyar tonu görünür rezerv niteliğinde toplam 13,8 milyar ton linyit rezervi bulunmaktadır. Bu miktarlar toplam dünya linyit/alt bitümlü kömür rezervinin yaklaşık %3,2'sini oluşturmaktadır. Bununla birlikte Türkiye linyitlerinin büyük kısmının ısı değeri düşüktür ve kül ve kükürt içerikleri yüksektir. Bu linyitler çoğunlukla termik santrallerde kullanılmaktadır. Türkiye

linyit rezervinin yaklaşık %46'sı Afşin-Elbistan havzasında bulunmaktadır. 2017 sonu itibariyle Türkiye'nin birincil enerji üretimi bir önceki yıla göre %14,2 oranında artmıştır. Söz konusu yerli üretimin kaynaklara dağılımında, 15,1 mtep ile kömür ilk sırayı almıştır. Yerli kömür üretimi; 13,7 mtep linyit, 0,72 mtep taşkömürü ve 0,6 mtep asfaltit şeklindedir (EIGM, 2018). Türkiye'nin 2018 yılsonu itibariyle kömüre dayalı santral kurulu gücü 18.997 MW olup toplam kurulu gücün %21,5'ine karşılık gelmektedir. Türkiye'de 2017 yılında tüketilen kömürün 1,23 milyon tonu yerli taşkömürü, 39,1 milyon tonu ithal kömür, 72,86 milyon tonu linyit ve asfaltit olmak üzere toplamda 113,2 milyon tondur. Türkiye'de üretilen linyit kömürleri; elektrik üretimi amacıyla termik santrallerde, sanayi sektörlerinde ve ısınma amaçlı olarak konut ve işyerlerinde tüketilmektedir. Linyitin elektrik üretimi amaçlı tüketim payı, 1970'li yılların başında ısı değer bazında %20'ler düzeyindeyken bu tarihten itibaren artmaya başlamış ve 2001 yılında %80 ile en yüksek seviyeyi görmüştür.

2017 yılında 71,46 milyon ton olan toplam linyit arzının miktar olarak %88'i elektrik üretimi amacıyla termik santrallerde tüketilmiştir. Sanayi sektörlerinde kullanım payı %5,8 ve konut-işyerlerinde kullanım payı ise %4,3 düzeyindedir. Bununla beraber, elektrik üretiminde kullanılan linyitlerin ısı değerleri sanayi ya da ısınmada kullanılan kömürlere nazaran çok daha düşüktür. Toplam ısı değer bazında hesaplama yapıldığında; 2017 yılında arz edilen linyit enerjisinin %72,9'u elektrik üretiminde, %13,8'i sanayi sektörlerinde ve %10,7'si ise konut ve işyerlerinde tüketilmiştir. Linyit üretimleri, özellikle Ege, Trakya ve İç Anadolu Bölgeleri'nde yoğunlaşmıştır. TKİ üretimleri; Manisa (Soma Havzası), Kütahya (Tunçbilek Havzası) ve Çanakkale illerinde yapılırken, Elektrik Üretim A.Ş (EÜAŞ)'nin üretimleri ise 2017 yılı itibariyle Kahramanmaraş (Afşin-Elbistan Havzası) ve Ankara (Çayırhan) illerinde sürdürülmektedir. EÜAŞ'ın ruhsatındaki sahalardan Çayırhan'da yeraltı mekanize üretim sistemi ve Elbistan'da ise döner kepçeli ekskavatör-bant konveyör-dökücü sürekli açık ocak madencilik sistemi kullanılmaktadır. Nisan 2017 tarihi itibariyle ülkemizde linyit, taşkömürü ve

asfaltit için 426 adet işletme ruhsatı bulunmaktadır. Bunların 39 adedi kamu ve 387 adedi ise özel sektörün elinde bulunmaktadır. Söz konusu tarih itibariyle, bu ruhsatlardan sadece 164 adedi normal faaliyetine devam etmekte olup, geri kalanının ya faaliyeti durdurulmuş ya da geçici tatil edilmiştir. Söz konusu ruhsatların yaklaşık yarısı sadece toplam 7 ilde bulunmaktadır: Edirne (50 ruhsat), Tekirdağ (45 ruhsat), İstanbul (32 ruhsat), Kütahya (33 ruhsat), Manisa (23 ruhsat), Denizli (18 ruhsat) ve Şırnak (20 ruhsat). Ayrıca; Balıkesir’de 17, Muğla’da 14, Çanakkale’de 12, Çankırı’da 12 ve Çorum’da 13 kömürlü saha ruhsatı mevcuttur (TKİ, 2018).

1.3. Kömürün Gazlaştırılması

Gazlaştırma, katı bir hammaddeyi yüksek sıcaklıkta tam yanma işlemi gerçekleştirilmeden, başlıca hidrojen ve karbon monoksit içeren gaz ürünlere dönüştürme işlemidir. Bu yöntemde, katı yakıt buhar, hava ve / veya oksijen, karbon dioksit veya bu gazların bir karışımı ile 800 °C'nin üzerindeki reaksiyon sıcaklıklarında reaksiyona sokulur ve başlıca hidrojen, karbon monoksit, karbon dioksit ve metan içeren bir sentez gazı karışımına dönüştürülür. Gazlaştırma işlemlerinin temel amacı hammaddeyi külüz içeriğinin tamamının hammaddeyi yanma ısısını mümkün olduğunca koruyan gaz ürünlere dönüştürülmesidir. Tam yanma ile üretilen gaz ürünlerin yakılarak enerjiye dönüştürülmesi mümkün değilken, gazlaştırma sonucu üretilen ürünler enerji üretimi için yakma amaçlı kullanılabilir veya farklı kimyasal proseslerle başka ürünlere dönüştürülebilmektedir (Wagner, 2008).

1.3.1. Temel Gazlaştırma Tepkimeleri ve Ürünleri

Kömürün gazlaştırılmasındaki temel amaç, gaz ürünlerini, kömürün içerdiği karbonun gazlaştırma ürünleri ile tepkimeye sokularak elde edilmesidir. Elde edilen bu ürünlerin bileşimi ve miktarı, gazlaştırma maddesinin türüne ve

uygulanan gazlaştırma yöntemine göre değişmektedir. Gazlaştırma sonucu oluşan ürünler ısı değerlerine göre sınıflandırılmaktadır.

Düşük ısı değerli gaz: Isıl değeri 7,5 MJ/m³'ün altında

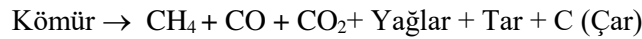
Orta ısı değerli gaz: Isıl değeri 7,5-15 MJ/m³

Yüksek ısı değerli gaz: Isıl değeri yaklaşık 37 MJ/m³

1.3.1.1. Uçucu Maddelerin Uzaklaşması (Devolatilizasyon)

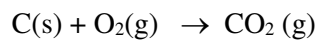
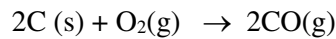
Kömür gazlaştırılmadan önceki ilk adım, kömürün kurutulmasıdır; kömür içerisindeki nemin, özellikle yüksek nem içeriyorsa, tüm gazlaşma prosesinin termodinamiği üzerinde önemli etkisi bulunur. 320 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, organik bileşiklerdeki karbon-karbon bağları veya karbon ile oksijen, azot veya sülfür arasında olan bağlar kırılır. Reaksiyonun başlangıcında parçalanmış kararsız moleküller reaksiyonun devamında, bir üst piroliz aşamasına geçebilir ya da görece daha kararlı bileşikler oluşturabilir. Oda sıcaklığına inildiğinde piroliz ürünleri gaz, katran formunda sıvı veya kurum şeklinde katı halde olabilir.

Kömür gazlaştırma prosesinde uçucu maddelerin uzaklaştırılması aşağıdaki genel ifade ile gösterilebilir. (Kural, 1998)

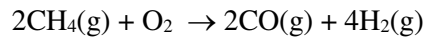
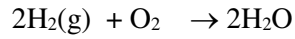
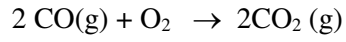


1.3.1.2. Oksijenle Reaksiyonlar

Gazlaştırma prosesinde saf olarak gazlaştırıcıya gönderilen veya hava içerisinde gazlaştırıcıya giren oksijen, çarla karbon monoksit ve karbondioksit vermek üzere reaksiyona girer.



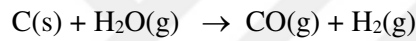
Ayrıca reaksiyon 3 de piroliz sonucu oluşan uçucu bileşenlerle de reaksiyona girmesi olasıdır;



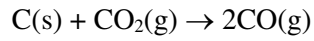
Yukarıda gösterilen reaksiyonlar değişik formlarda da yazılabilir.

1.3.1.3. Çar Reaksiyonları

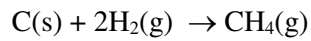
Su buharı reaksiyonu:



Karbondioksit reaksiyonu, Boudouard reaksiyonu:

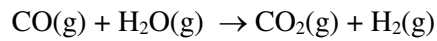


Metanizasyon:

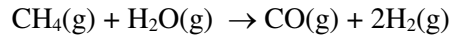


1.3.1.4. Gaz Fazında Gerçekleşen Diğer Reaksiyonlar

Su-gaz değişim reaksiyonu:



Buhar fazı metan reformlama reaksiyonu: Katalitik reaktörlerde doğalgazdan sentez gazı üretme amacıyla kullanılır.



1.3.2. Kömürün Özelliklerinin Gazlaştırmaya Etkileri

1.3.2.1 Nem

Kömürler, kömürleşme derecelerine göre farklı oranlarda nem içerirler. Herhangi bir nemlendirme veya kurutma işlemi uygulanmamışsa, ocak çıkışı taş kömürü %1-3, sert linyitler %20-30, yumuşak linyitler %40-60, turbalar ise %60'ın üzerinde nem içerirler. Sabit yataklı gazlaştırıcılarda, kömürün nem içeriği %35'i, kül içeriği ise %10'u geçmemek koşuluyla gazlaştırma işlemi uygulanmaktadır. Kömürün nem içeriği bu değeri aştığında bir ön kurutma gerekmektedir.

1.3.2.2. Kül

Kömür külünün gazlaştırmaya kimyasal bir etkisi yoktur fakat yüksek kül içerikli kömürler gazlaştırmada aşağıdaki sorunlara yol açmaktadır: Kül içeriği arttıkça, kömürün ısı değeri ile yanıcı ve gazlaştırılacak madde miktarları azalmakta; buna bağlı olarak gazlaştırma verimi düşmektedir. Fazla kül, reaktörlerin kapasitesinin düşmesine neden olmaktadır.

1.3.2.3. Sabit Karbon

Kömürden kömüre değişen sabit karbon içeriği, fiziksel ve kimyasal olarak, gazlaştırıcının verimini etkiler. Sabit karbon yapısının katı-gaz tepkimesine elverişliliği veya kimyasal reaktivliği, temel olarak, kömürün yaşına bağlı olmakla beraber, gazlaştırma sisteminin basıncı, beslenen gazın cinsi ve çalışılan sıcaklıkla da ilgilidir.

1.3.2.4. Uçucu Madde

Gaz halinde uçucu madde; CO, CO₂, H₂O, H₂, hafif hidrokarbonlar ve eser miktarda azotlu bileşikler içermektedir. Kömürün ısı parçalanması sırasında, kimyasal yapısındaki yan zincirlerin ve aromatik olmayan kimyasal grupların parçalanarak yapıdan ayrıldıkları kabul edilmektedir. Bunun sonucunda, geride kalan organik kısmın aromatikliği ve buna bağlı olarak, karbon içeriği artar. Sıcaklık yükseldikçe grupların kopması parçalanması kolaylaşır.

Kömürleşme derecesi arttıkça, uçucu madde içeriği azalmaktadır. Kömür gazlaştırma proseslerinde uygulanan ısıtma işleminde, kömür öncelikle uçucu madde içeriğini kaybeder. Proseste üretilen gazlara karışan uçucu maddeler, toplam gaz ürün miktarının artmasına sebep olur.

1.3.2.5. Tanecik boyutu

Gazlaştırıcı tasarımına uygun tanecik boyutlu kömürler kullanılmalıdır.

1.3.2.6. Kekleşme özelliği

Bası tip kömürler, ısıtıldıklarında, uçucu madde kaybına uğrarken kekleşme ve şişme gibi özellikler de gösterirler. Kömür tanecikleri, sadece yumuşayıp birbirlerine yapışmakla kalmayıp, ayrıca, şişerek kekleşirler. Gazlaştırmada kullanılacak kömürün kekleşme özelliği kullanılacak gazlaştırma prosesinin tasarımını etkiler. Kekleşme özelliği olan kömürler için özel gazlaştırıcılar kullanılması gerekir.

1.3.2.7. Kül Erime Sıcaklığı

Sabit yataklı gazlaştırıcılarda, yanma bölgesinin en yüksek sıcaklığının, küllerin erime sıcaklığının altında olması gerekmektedir. Bu amaçla sisteme daha fazla hava ve buhar verilmesi gerekmektedir. Küllerin erime sıcaklığı ne kadar düşük olursa, kullanılması gereken buhar, oksijen ve hava miktarı o kadar az olur. Kömür ne kadar aktif ise, buhar ya da karbonla, o kadar düşük sıcaklıklarda ve

hızlı endotermik tepkime oluşturmaktadır; külü erime sıcaklığına çıkartmak için, ortama daha az buhar vermek gerekmektedir.

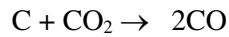
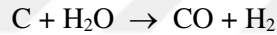
1.3.3. Gazlaştırma Sistemine Göre Kömür Gazlaştırma Prosesleri

1.3.3.1. Sabit Yatakta Gazlaştırma

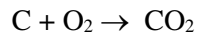
Bu sistemde, kömür, kül, reaktif gazlar ve ürünlerin akışı zıt akım ilkesine göre gerçekleşir ve ısı taşınımı çok iyi gerçekleşir. Sabit yataklı gazlaştırıcılarda, kömürlerin etkilendiği dört ayrı bölge vardır (Baker ve Tison, 1979; Nowacki, 1981):

Nem ve uçucu maddelerin uzaklaşma bölgesi: Bu bölgede, kömürün sıcak gazlarla etkileşmesi sonunda nem uzaklaşır. Kömür, sonra gaz, çıkış bölgesine girer, uçucu maddeler uzaklaşır ve fiziksel değişime uğrar.

Gazlaştırma/indirgeme bölgesi: Bu kısımda kömür ve su buharı tepkimeye girer, ayrıca karbon-karbondiyoksit tepkimesi de gerçekleşir.



Yanma bölgesi: Bu bölgede gazlaştırma için gerekli olan karbondiyoksit ve ısı sisteme beslenir. Karbon- oksijen tepkimesi ile ısı ve karbondiyoksit oluşur.



Kül Yatağı bölgesi: Bu bölge, oksijen ya da hava buhar dağıtıcısı görevini yapar ve gazlaştırıcıya giren gazları ısıtır.

Sabit yataklı gazlaştırma sistemleri endüstride çok kullanılmaktadır. Lurgi gazlaştırıcısı bir sabit yatakta gazlaştırıcı örneğidir.

1.3.3.2. Akışkan Yatakta Gazlaştırma

Akışkan yataklı gazlaştırıcılarda yakıt yatağı reaktan gazlar olan hava ve/veya oksijen ve su buharı ile akışkanlaştırılmaktadır. Kömür gazlaştırıcıya girince uçucu maddesi çıkmakta ve ardından, gazlaşma tepkimeleri gerçekleşmektedir. Yatak çalışırken durgun durumdaki yüksekliğinin yaklaşık iki katı yüksekliğe ulaşmakta ve dikey kuvvetler, yerçekimi kuvveti ile dengelenmektedir. Akışkanlaşma küçük tanecikler için gerçekleşir. Bu nedenle kömürün sahip olması gereken tane boyutunun üst sınır değeri vardır. Akışkanlaşmış durumda kömür tanecikleri ve reaktan gazlar, ideal bir şekilde karıştırılır. Akışkan yatakta sabit yatakta gazlaştırmadan daha az katran oluşur fakat gaz ürünün katı tanecik içeriğinin yüksek oluşu ve külde tepkimeye girmemiş karbon bulunması gibi dezavantajlar bulunmaktadır.

1.3.3.3. Sürüklemeli Yatakta Gazlaştırma

Bu sistemde sabit yataklı gazlaştırıcıların aksine, kömür parçaları ile reaktif ve ürün gazları doğru akım ilkesine göre hareket ederler ve kömür parçalarının büyük çoğunluğu gaz fazında asılı durumdadır. Bu tip gazlaştırıcılarda tanecikler tepkimeye giren gazlar aracılığı ile taşınırlar. Bu nedenle bu sistemlerde kullanılan kömürün tanecik boyutu diğer sistemlerde kullanılanlardan çok daha düşüktür. Kömür sisteme genellikle püskürtülerek beslenir ve tanecik boyutu ortalama 200 meshtir. Tepkime maddeleri örneğin; kömür, oksijen ve su buharı gazlaştırıcıya bir ya da birden fazla girişten yüksek hızda girerler.

1.3.3.4. Eriyik Yatakta Gazlaştırma

Eriyik yatak katı ve gaz reaktanlar arasındaki ısı ve kütle taşınımını arttırmak için tuz eriyiği gibi bir faza sahiptir. Bu tip gazlaştırıcılarda, kömür, su buharı, hava ya da oksijen eriyik yatağa beslenir ve tepkime gerçekleşir. Gazlaştırma sırasında kömür hızla ısınır, yağ oluşmaz, uçucular ayrışır ve yapısı da parçalanır. Kömür boyutu kısıtlı değildir, koklaşmış, yüksek kül ve kükürt içerikli

kömürler de bu sistemde kullanılabilir. Kükürt eriyik kısmında tutulduğu için temiz gaz üretimi söz konusudur. Fakat bu tip gazlaştırıcıların ısı kaybı, eriyik içeriğinin ve külün uzaklaştırılması gibi sorunları vardır.

1.3.4. Kömür Gazlaştırma ile Hidrojen Üretimi

1.3.4.1. Hidrojen Enerjisi

Potansiyel enerji taşıyıcısı olarak hidrojenin önemi, yakıt hücresi teknolojisindeki hızlı gelişmeler nedeniyle son on yılda önemli ölçüde artmıştır. Hidrojen veya hidrojen bakımından zengin yakıtlar kullanarak çalışan yakıt hücreleri, düşük karbon dioksit emisyonlu gelecekteki sürdürülebilir bir enerji sistemine geçişi katalize etmede büyük faktörler olma potansiyeline sahiptir.

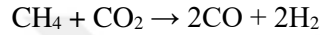
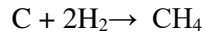
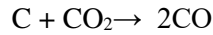
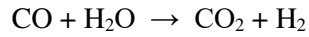
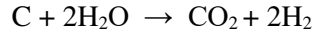
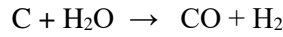
Hidrojen doğada en yaygın bulunan elementtir (yaklaşık % 18). Ancak düşük kütle yoğunluğu, bu oranı ağırlıkça %1'e kadar düşürür ve ağırlık dikkate alındığında hidrojeni doğada bulunabilirlik açısından dokuzuncu sıraya düşürür. Hidrojen dünyada elementel halde değil, su ve hidrokarbonlara bağlı bir şekilde bulunur. Örneğin, su ağırlıkça % 12, kömür ağırlıkça % 4–6, doğal gaz yaklaşık % 25 hidrojen içermektedir. Dolayısıyla hidrojenin bu yapılardan dönüştürülerek elde edilmesi gerekmektedir (Holladay et al. 2009).

Hidrojen, fosil yakıtlar, biyokütle ve elektrikle su elektrolizini içeren çeşitli evsel kaynaklardan üretilebilir. Hidrojenin çevresel etkisi ve enerji verimliliği nasıl üretildiğine bağlıdır.

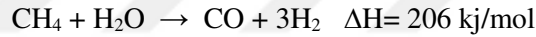
1.3.4.2 Kömürden Hidrojen Üretimi

Geleneksel kömür gazlaştırma yolu ile hidrojen üretiminde reaktan olarak su buharı ve oksijen kullanılır ve proses sıcaklıkları 1000 °C'nin üzerindedir. Bu proseslerle elde edilen gaz karışımı genellikle H₂, CO, CO₂ ve CH₄ ağırlıklıdır ve bu gazların karışımdaki oranları gazlaştırma yöntemi, kömürün özellikleri ve proses koşulları (sıcaklık, basınç vs.) ile değişmektedir. Su buharı varlığında bir

kömür gazlaştırma sisteminde olması muhtemel reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir (Molina and Mondragón 1998);



Hidrojen ise gazlaştırma sonucu oluşan ham gazın dönüştürülmesi, ayrılması ve saflaştırılması ve gibi bir dizi işlem basamağı uygulanarak elde edilmektedir. Hidrojen eldesi için kullanılan prosesler başlıca metan buhar reformlama ve su-gaz reaksiyonlarını içerir (Moore and Pearce 2006);



Hem metan buhar reformlama reaksiyonu hem de su-gaz değişim reaksiyonunun gerçekleşmesi gazlaştırma sisteminde büyük enerji kaybına neden olur. Enerji kaybının üstesinden gelebilmek için gazlaştırma sisteminde yüksek sıcaklık uygulanması reaksiyon hızlarını artırır fakat aynı zamanda oluşan CO miktarında da artışa neden olurken sistemin enerji verimi de düşer. Bu noktada katalitik kömür gazlaştırma yöntemi, düşük sıcaklıklarda etkin olabilmesi ve enerji veriminin yüksek olması gibi özelliklerinden ötürü son yıllarda geliştirilmesi üzerinde çalışmaların arttığı bir gazlaştırma yöntemidir.

Gazlaştırmanın ilk aşamalarında, gazlaştırıcıdaki hammaddenin yükselen sıcaklığı, hammaddenin uçucu bileşenlerinin uzaklaşması ile katran, yüksek molekül ağırlıklı yağlar, fenoller ve hidrokarbon gazlarını oluşturmak üzere zayıf

kimyasal bağların kırılmasını başlatır. Bu ürünler daha sonra genellikle H_2 , CO ve CO_2 oluşturmak için reaksiyona girerler. Uçucu bileşenlerin uzaklaşmasından sonra kalan sabit karbon (çar), nihai gaz karışımına daha fazla katkıda bulunmak için oksijen (O_2), su buharı, CO_2 ve H_2 ile reaksiyona sokulabilir. Su-gaz değişim reaksiyonunun H_2 oluşturacak şekilde yönlendirilmesi ile ürün gazı karışımındaki H_2 / CO oranını değiştirilerek hidrojen miktarı artırılır.

Endüstriyel ölçekli uygulamalarda sentez gazı yeterince temizlendikten sonra, entegre gazlaştırma kombine çevrimi (IGCC) yoluyla elektrik üretiminde veya hidrojen ve yenilenebilir sıvı yakıtların üretiminde kullanılmaktadır (Shoko et al. 2006). Bu uygulamada hidrojen üretimi için kullanılacak sentez gazı, gazdaki karbon monoksitin bir katalizör eşliğinde su buharı ile reaksiyona girdiği su-gaz değişim reaktörüne yönlendirilir ve ilave H_2 ve CO_2 elde edilir. H_2 ve CO_2 daha sonra, gaz türbininde kullanılan hidrojen, yüksek verimli yakıt hücreleri veya nakliye sektöründe yakıt olarak kullanılmak üzere dağıtılırken, CO_2 bir adsorban ile tutularak gaz karışımından ayrışır.

Fosil yakıtlardan ve özellikle kömürden elde edilen düşük maliyetli hidrojen üretimi, hidrojenin ulaşım ve kullanım enerji sektörüne başarılı bir şekilde girişini etkileyen kilit bir faktördür. Tüketici üzerindeki etkiyi en aza indirmek için gereken maliyet seviyesini elde etmek için hidrojen üretimi için ileri teknolojiler gerekecektir. Doğal gaz şu anda hidrojen üretimi için birincil fosil enerji kaynağını temsil ederken, kömür ve diğer katı karbonlu kaynaklar ayrıca gelecekteki dünya enerji ihtiyaçlarını karşılamak için gerekli olacak büyük miktarda hidrojen üretmek için uygun seçenekler sunmaktadır.

1.3.4.3. Katalitik Su Buharı Gazlaştırma Yöntemi

Katalitik buhar gazlaştırma işlemi, kömür veya biyokütle gibi çeşitli katı yakıtları gaz, doğal sentetik gaz veya hidrojen sentezine dönüştürmenin etkili bir yoludur. Katalizörlerin kullanımı karbon dönüşüm derecesini artırabilir ve aynı zamanda ekonomik açıdan oldukça avantajlı olacak şekilde işlem süresini

kısaltabilir (Haga et al. 1990). Ayrıca, katalizörlerin önemli bir özelliği, daha sonraki kullanımlar için gereklilikleri karşılayan gaz elde etmek (örneğin H_2) için işlemin kontrol edilmesini sağlayan seçiciliğidir. Alkali ve alkali toprak metalleri, çeşitli desteklere tutturulmuş geçiş metalleri, doğal olarak oluşan magnezyum içeren mineraller (örneğin dolomit ve olivin) gibi çeşitli katalizörler kömür gazlaştırma kullanılmaktadır (Nishiyama 1991). Alkali ve toprak alkali metallerin özellikle karbonatları, su-buharı gazlaştırmasındaki üstün katalitik aktiviteleri ve geniş kullanılabilirliklerinden dolayı ticari olarak oldukça caziptirler (Veraa and Bell 1978). Geçiş metali nikel, katran azaltma ve katran bileşenlerinin hidrojenlenmesi konusundaki yüksek katalitik aktivitelerinden dolayı sentez gazı veya kömür gazı üretimi için yaygın olarak kullanılan katalizörlerden biridir. Çeşitli araştırmalar, Ni bazlı katalizörlerin varlığında gazlaştırma sistemindeki katranın neredeyse % 100'e kadar azaltılabildiğini göstermiştir (Ruopollo ve ark., 2010). Diğer bir geçiş metali olan Fe, özellikle hidrokarbon yakıtların ve kimyasalların sentezi ve yüksek su-gaz değişim reaksiyonu etkinliği, düşük maliyeti ve zehirlenmeye karşı duyarlı olmasından dolayı sentez gazının saflaştırılması veya hidrojen üretimi için kullanılan katalizörler arasındadır (Yu et al. 2006).

1.3.5. Kömür ve Biyokütlenin Birlikte Gazlaştırılması

Kömür gazlaştırmada en önemli sorun, yavaş oksidasyon kinetiği nedeniyle kömürün tamamının dönüştürülememesidir. Tamamlanamayan çar oksidasyonu sadece kömür gazlaştırmasının enerji verimliliğinde azalmaya değil, aynı zamanda çok fazla partikül emisyonuna da neden olmaktadır. Kömür çarının oksidasyonunda alkali veya alkalın toprak metal bazlı katalizörler, geçiş metali (demir grubu metal) katalizörleri ve ayrıca bimetalik katalizörler (Ni-Cu, Ni- $2Al_2O_3$) kullanılmaktadır (Nishiyama 1991).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, tek başına kömürü veya biyokütleyi gazlaştırmak yerine biyokütle ve kömürün birlikte gazlaştırılmasının bazı

avantajları literatürde yer almaktadır (Kamble et al. 2019). Kömür ve biyokütlenin birlikte gazlaştırılması prosesinde biyokütle ticari ölçekte uygulama alanı bulurken kömür daha çevre dostu bir şekilde kullanılmaktadır. Yüksek kükürt ve kül içeriklerine sahip kömürlerin düşük kükürt ve kül içeriklerine sahip olan çeşitli biyokütle kaynakları ile birlikte gazlaştırılması umut verici bir teknolojidir; biyokütle ve atıkları CO₂, NO_x, ve SO_x gibi zararlı gazların azalmasına neden olmaktadır. Biyokütlenin yüksek reaktivitesi gazlaştırma sürecini geliştirir. Karbon gazlaştırma prosesinde en etkili katalizörler alkali metal tuzlarıdır (özellikle potasyum) (Nishiyama 1991). Ancak, bu tuzlar çok pahalıdır ve yüksek sıcaklıklarda yapılan gazlaştırma sırasında potasyum tuzlarının çoğu gaz fazına geçmektedir. Birlikte gazlaştırmanın altında yatan temel fikir, alkali ve toprak alkali metal içeriğinin gazlaşma reaksiyonlarında yaratacağı katalitik etkidir. Bu sinerjistik etki, hammaddenin tamamen gazlaştırılmasından dolayı işlemin enerji verimliliğini arttırmakla kalmaz, aynı zamanda üretilen gazın bileşimini de değiştirebilir (Krerkkaiwan et al. 2013). Ayrıca birlikte gazlaştırma yolu ile üretilen katran miktarı da azalabilmektedir (Kamble et al. 2019). Bu da proselerin enerji maliyeti için oldukça önemli bir avantajdır. Biyokütle ve kömürün birlikte gazlaştırılmasında özellikle otsu biyokütlerde bulunan yüksek orandaki alkali tuzlar (özellikle potasyum) ucuz katalizör kaynağı görevi yapmaktadırlar. Biyokütlenin tek başına düşük sıcaklıklarda gazlaştırılması sonucu çok miktarda katran oluşmaktadır. Biyokütle ve kömürün birlikte gazlaştırılması prosesinde katran içeriğini oluşturan ürünler de prosesin yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesinden dolayı gaz ürünlere dönüşebilmektedir. Biyokütle ve kömürün birlikte gazlaştırma prosesinde kömür bir tampon ve yatak malzemesi gibi biyokütle partüküllerinin kalitesini artırma rolünü de oynamaktadır. Biyokütle düşük kalorifik değer ve düşük yoğunluğa sahiptir ve dolayısıyla taşıma ve depolama maliyetini arttırdığı için biyokütlenin kömürle birlikte gazlaştırılması teknolojisi tek başına biyokütlenin gazlaştırılmasından daha ekonomiktir (Krerkkaiwan et al. 2013).

1.3.5.1. Lignoselülozik Biyokütlenin Yapısı ve Özellikleri

Lignoselülozik biyokütle, dünyadaki en ekonomik ve yenilenebilir doğal kaynaktır. Lignoselülozik biyokütle, mısır saman buğday gibi çeşitli tarım ürünlerinin atıkları, yosun, odunsu artıkları (çam, kavak ladin), kağıt endüstrisi atıkları ve enerji bitkilerini (switchgrass, kenaf, sorgum vb.) kapsar (Nanda, A. Kozinski, and K. Dalai 2015). Lignoselülozik biyokütlerde birincil bileşenler selüloz, hemiselüloz ve lignindir ancak bu bileşenlerin kompozisyonları farklı biyokütle türleri için farklılık gösterir. Bitki hücrelerinde bulunan lignoselüloz, kovalent bağlar, moleküller arası köprüler ve Van der Waals kuvvetleri ile bitkinin mikroorganizmalar, zararlı böcekler vb. saldırılara karşılık vermesini sağlayan karmaşık bir kristal ağ oluşturur (Kumar et al. 2009) . Tipik bir lignoselülozik biyokütle, %35-55 selüloz, %20-40 hemiselüloz ve %15-25 ligninden oluşmaktadır. (Nanda, A. Kozinski, and K. Dalai 2015). Selüloz, hidrojen bağı ve Van der Waals kuvvetleri ile birbirine bağlanmış, (-1,4)-glikozidik bağlarından oluşan ve D-glikoz alt birimlerinden oluşan bir glikoz polimeridir (Sjöström 1993). Biyokütlerde selüloz hem kristal hem de amorf formlarda ortaya çıkar. Şekilsiz selüloz kolayca hidrolize edilebilirken, kristalli selüloz, yüksek kristallik derecesinden dolayı seyreltik asitler, alkaliler ve enzimler içeren ön işlem gerektirir (Duque et al. 2014) Hemiselüloz, glikoz, mannoz, ksiloz ve arabinoz gibi glikoz, mannoz, ksiloz ve arabinoz gibi şeker asitleriyle (örneğin metilglukuronik asit ve galakturonik asit) oluşan bir polisakarit karışımıdır. Polimerizasyon dereceleri de 20-200 arasındadır. Çoğu bitkisel materyalin 1/3 ila 1/4 ü hemiselülozdan oluşur. Lignin ise, selülozu ve hemiselülozu birbirine sıkıca bağlayan ve kompleks bir ağ oluşturan bir yapıdır. Ligninin polimerik doğası, şekerlerin selüloz ve hemiselülozdan ekstrakte edilmesini zorlaştırır, bu da biyokütlenin biyolojik dönüşümden önce bir ön muamele işlemine tabi tutulmasını zorunlu kılar. Taninler, reçineler, terpenoidler, yağ asitleri, klorofil, polar mumlar ve sterol gibi özütler ve ayrıca pektin de biyokütlerde az miktarda bulunan bileşenlerdir (Naik ve ark, 2014). Biyokütlerde bulunan inorganik bileşenler arasında, alkalın metaller, fosfor ve

bitkinin (biyokütle) yaşam döngüsü boyunca su ve metabolitlerin iletilmesinde ayrılmaz bir parçası olan diğer metalik tuzlar bulunur (K_2O , Na_2O , SiO_2 , CaO vb.).

1.3.5.2. Biyokütle Kaynağı Olarak Sorgum

Sorgum (Green go), tek yıllık ve yaprak sap oranı yüksek olan odunsu bir biyokütle türüdür. Boyu yaklaşık 2,5 m ye kadar uzayabilir. Ekiminden yaklaşık 50 gün sonra hasat edilen sorgum bitkisi hastalık ve zararlılara karşı oldukça toleranslıdır. Sorgum bitkileri kurak ve yarı kurak bölgelerde iyi gelişmekle birlikte, kurak dönemlerde su stresine karşı oldukça dirençlidirler (Barnes ve ark. 1995). Hemiselüloz ve selüloz içeriği genetik olarak değiştirilebilir.

1.3.5.3. Biyokütle Kaynağı Olarak Kenaf

Kenaf (*Hibiscus cannabicus L.*) yüksek oranda selüloz içeren (%42, Ververis ve ark., 2014), tek yıllık otsu bir yapıya sahip, endüstride kullanımı oldukça yoğun olan Afrika kökenli bir bitkidir (Sameshima 1995). Yüksek karbondioksit tutma kapasitesi bulunmaktadır. Ilımlı iklim koşullarında yetişen kenaf bitkisi 6 aylık zaman dilimi içerisinde 5 m boya ulaşabilmektedir. Lif içeriği endüstriyel uygulamada kullanıldıktan sonra kalan kısmı kâğıt hayvan yemi ve gübre olarak değerlendirilebilir. Türkiye’de Akdeniz bölgesinde Mart ve Nisan aylarında ekimi gerçekleştirilir.

1.4. Deneysel Tasarım Yöntemi

Yanıt yüzey metodolojisi (Response surface methodology, RSM), ampirik model oluşturma için matematiksel ve istatistiksel tekniklerden oluşan bir yöntemdir. Deneylerin dikkatli bir şekilde tasarlanması ile amaç, birkaç bağımsız değişken tarafından (giriş değişkenleri) etkilenen bir yanıtı (çıkıtı değişkeni) optimize etmektir. Çıkıtı yanıtındaki değişikliklerin nedenlerini belirlemek için girdi değişkenlerinde değişikliklerin yapıldığı bir dizi testin yapılır. İlk olarak, deneysel yanıtları modellemek için RSM geliştirilmiş ve daha sonra sayısal

deneylerin modellenmesi ile ilgili teknikler geliştirilmiştir (Montgomery 2012). Bu iki sistem arasındaki fark yanıt tarafından oluşturulan hataların RSM’de rastgele hata olduğunun varsayılmasıdır. RSM'nin tasarım optimizasyonuna uygulanması pahalı analiz yöntemlerinin maliyetini azaltmayı amaçlamaktadır. Çıktı yanıtları, üç boyutlu uzayda yanıt yüzey grafiği olarak veya yanıt yüzeyinin şeklini görselleştirmeye yardımcı olan kontur çizimleri olarak grafiksel olarak gösterilir.

RSM uygulamasının deneysel parametrelerin optimizasyonunda kullanılmasıdaki bazı aşamalar şunlardır:

- (1) tarama çalışmaları ve deneysel bölgenin sınırlandırılması yoluyla, çalışmanın amacına ve araştırmacının deneyimine göre sistem üzerinde ana etkilerin bağımsız değişkenlerinin seçimi;
- (2) deney tasarımının seçimi ve seçilen deney matrisine göre deneylerin yapılması; (3) elde edilen deneysel verilerin bir polinom fonksiyonuna uygun olarak matematiksel ve istatistiksel olarak değerlendirilmesi;
- (4) modelin uygunluğunun değerlendirilmesi;
- (5) optimal bölgeye doğru bir yer değiştirme gerçekleştirme gerekliliğinin ve olasılığının doğrulanması;
- (6) çalışılan her değişken için optimum değerlerin elde edilmesi.

Yanıt yüzey analizi yönteminde amaç çeşitli bağımsız değişkenlerin etkisindeki fonksiyonların çıktı değerlerinin optimize edilmesi ve bu bağımsız değişkenlerin farklı seviyelerinin fonksiyon üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesidir. Bu fonksiyonların lokal minimum ve lokal maksimum değerlere ulaşması için maksimum artış veya azalışın yönüne doğru hareket etmeyi temel alır (Montgomery 2012). Yanıt yüzeyi yöntemi için birçok özel tasarımlar üzerinde çalışılmıştır. Bu tasarımlar cevap yüzeyi problemlerinin çözümünde daha sağlıklı çözümler üretmektedirler. Merkezi bileşik tasarımlar (Central Composite Design, CCD) ve Box-Behnken deneysel tasarımları (BBD) bu alanda en çok

başvurulan deney tasarım yöntemleridir. Box-Behnken tasarımı, ikinci dereceden model parametrelerinin tahmininde kullanılan çok faktörlü rotasyonel tasarımlardır. Box-Behnken tasarımları için test noktalarının sayısı; “ $N = 2k^{(k-1)} + nc$ ” denklemiyle belirlenir. Burada “k” faktörlerin sayısını ve “nc” merkezi deneme sayısını göstermektedir. Tasarımdaki tüm faktörler için alt ve üst sınırlar aynı anda hesaba katılmadığından, aşırı değerlerden sonuçlar Box-Behnken tasarım tarafından önlenir. Box – Behnken deneysel tasarımları ile daha az tasarım noktası kullanılarak çeşitli deneysel parametrelerin belirlenen cevaplar üzerindeki etkilerini çok az deney sayısı ile belirlenebilir. Ayrıca, her bir faktör sadece üç seviye gerektirir. Box-Behnken deneysel tasarımını deneysel olarak daha uygun ve daha ucuz bir yöntemle proseslerin optimize edilmesini sağlayabilmektedir (Box and Behnken 1960).



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kömür gazının keşfi 1600'lü yıllara kadar dayanmaktadır. 1609 yılında Belçikalı bilim insanı Jan Van Helmont, kömürün ısıtılması sonucu gaz oluşumu gerçekleştiğini gözlemlemiştir. 1600'lü yılların sonunda, İngiliz papaz John Clayton kömürden gaz toplama konusunda bir takım deneyler gerçekleştirmiştir. 1792 yılında İskoç William Murdock kömürü havasız ortamda ısıtarak gaz ürünlere ve koka dönüştürmüş ve böylece kömür gazının ticari alanda kullanılmasına öncülük etmiştir. Karbonizasyon yolu ile üretilen bu gaza şehir gazı, aydınlatma gazı vb. isimler verilmiştir. Üretilen bu gaz, 1798 yılları itibariyle İngiltere'de bazı fabrikalar ve imalathanelerde aydınlatma amacı ile kullanılmış ve daha sonra 1807 yıllarından itibaren de sokak aydınlatmalarında kullanılmaya başlanmıştır. 1816 yılında Amerika'da ilk kömür gazı şirketi Baltimore Gaz tarafından kurulmuştur. Kekule ve Perkin gibi bilim insanları 1850-1860'lı yıllarda kömürün organik yapısının kimyasını keşfederek kömür gazının nasıl oluştuğunu ve bileşimini açıklamaya çalışmışlardır 1950'lerde ürün gazı ve su gazı üretimi geliştirilmeye başlanmış ve zenginleştirilmemiş su gazını mavi su gazı (blue water gas, BWG) olarak adlandırılmıştır. Ludwig Mond tarafından 1850'lerde geliştirilen Mond gazı, kok yerine kömürden elde edilen ürün gazdır. Amonyak ve kömür katranı içeren bu gaz, bu değerli bileşikler geri kazanmak için işlendi. Sanayi ölçeğindeki ilk en önemli kömür gazlaştırma prosesi K.W. Siemens tarafından 1860 yılında İngiltere'de tasarlanmıştır. Bu yöntemde kömür, tuğladan yapılmış gaz jeneratörüne belli bir eğimde beslenir ve üretilen gaz baca yoluyla dışarı çekilir. 1870'li yıllarda kömürden su gazı üretimine başlanmış ve çağdaş gazlaştırma proseslerinin temeli 1920'li yıllarda atmosferik basınçta Wellman gazlaştırıcısı ile başlanmıştır. 1936 yılında tasarlanan Lurgi gazlaştırıcılarında ilk defa hava ve oksijen karışımı bir su buharı ocağının altından sürüklenerek gazlaştırmada kullanılmıştır. Bu gazlaştırıcı 2-4 MPa basınçta ve 925-1200 °C aralığında çalışan bir gazlaştırıcıdır. Daha sonra kekleşme sorununu ortadan kaldırmak için

kariştiricili gazlaştıricılar üretilmiş ve bu gazlaştıricılarda su buharı ve hava/oksijen karişımı varlığında %50 H₂, %35 CO ve %15 CH₄ içeren bir gaz karişımı elde edilmiştir. Aynı yıllarda Lurgi gazlaştıricısından farklı olarak atmosferik basınçta gazlaştırma yapılan akışkan yataklı Winkler ve Koppers-Totzek gazlaştıricıları geliştirilmiştir. 1920'lerin ortalarına kadar gaz üretiminin %20'si kömürden sağlanıyordu. II. Dünya savaşıdan önce Amerika'da en az 20000 endüstriyel ölçekli gazlaştıricı bulunuyordu. 1940'lı yıllarda kömürden düşük maliyetli doğal gaz üretimine başlandı. 1970'li yıllarda, petrol ambargosu ardından kömür rezervlerinin çokluğunun farkına varılması kömür gazlaştırma ve sıvılaştırma gibi proseslerin geliştirilmesine yönelik ilginin artmasına neden olmuştur ve endüstriyel kullanım ve enerji üretimi için birçok gelişmiş yanma teknolojisi geliştirilmiştir. Sonuç olarak, akışkan yataklı gazlaştıricılar, dolaşimli akışkan yataklı gazlaştıricılar ve basınçlı akışkan yataklı gazlaştıricılar gibi yeni nesil teknolojiler enerji üretimi için uygulamada kullanılmaya başlanmıştır. Kömür gazlaştırmaya dayalı kombine çevrim enerji üretim sistemleri (Integrated gasification combined cycle, IGCC) endüstriyel ölçekte sera gazı emisyonu azaltılmış kömür kullanmak için geliştirilmiş en son nesil gazlaştırma sistemleridir.

Gelişmekte olan gazlaştırma teknolojisi ile birlikte, kömür gazlaştırma reaksiyonlarının yavaş kinetiğinin üstesinden gelmek için katalizör eşliğinde gazlaştırma üzerine araştırmalar yapılmaya başlanmıştır. 1867 gibi erken zamanlarda Montay ve Marechal, karbonlu malzemelerin alkali ve alkali toprak metalleri eşliğinde gazlaştırılmasının patentlemişlerdir. Haynes ve ark. 1973 yılında kömür gazlaştırmada katalizör kullanımının araştırılması önermiş ve yüksek sıcaklıkta katalizör kullanımının gazlaştırma etkinliği arttırabileceği söylemişlerdir.

Keyembe ve ark. (1976) çeşitli katalizörlerin su buharı ve kömür çarı reaksiyonun mekanizmalarını atmosferik basınçta ve 650-800 °C sıcaklık aralığında incelemişlerdir. Çalışma sonuçları, kömür çarına % 10 potasyum karbonat ilave edilmesinin reaksiyonun aktivasyon enerjisini 254,2'den 144,5 kJ /

mol'e ve frekans faktörünü 2.41×10^8 'den $1.32 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 'e düşürdüğünü göstermiştir.

McKee (1983) grafitin su buharı ile reaksiyonunun grup IIA alkali metalleri tarafından güçlü bir şekilde etkilendiği belirtilmiştir. Yine McKee ve Chatterji (1975) tarafından yapılan diğer bir çalışmada lityum, sodyum ve potasyum karbonatlarının grafitin su buharı ile olan reaksiyonları, 700-1100 °C sıcaklıklar arasında incelenmiştir. Muhtemel reaksiyonların termodinamik analizi, katalitik mekanizmanın alkali metalin hidroksitinin ara oluşumu ile yükseltgenme-indirgenme döngüsü içerdiğini göstermişlerdir. Bu gelişmelerin ardından alkali ve toprak alkali metallerin tuzlarının kömür gazlaştırma kullanımıyla araştırılmasına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Kapteijn ve ark. (1986), grup IA metal karbonatlarının kömür gazlaştırmadaki katalitik aktivitelerini sırasıyla Cs > Rb > K > Na > Li olacak şekilde belirlemiştir. Kwon ve ark. (1989), linyit çarının katalitik gazlaştırmasını gerçekleştirmiş ve alkali karbonatların gazlaştırmadaki etkinlik sırasını $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Li}_2\text{CO}_3$ şeklinde sıralamıştır. Alkali karbonatlar, özellikle K_2CO_3 günümüzde halen katalitik kömür gazlaştırma proseslerinde kullanılmaktadır.

Alkali ve toprak alkali metallerin dışında da bazı katalizörlerin kömür gazlaştırma üzerindeki etkileri incelenmiştir. Matsumoto (1988), alkali metallerden farklı olarak demiri kömür çarı gazlaştırmada metan seçiciliğini arttırmak için kullanmıştır. Çalışmada demirin metan seçiciliğini arttırdığı ve elde edilen gaz karışımının hidrojen oranının yüksek olduğu rapor edilmiştir. Haga ve Nishiyama (1988), çeşitli kömür örneklerini nikel katalizörü eşliğinde gazlaştırmış ve X-ray analizlerinde hem çar yüzey alanının hem de karbonun kristal yapısının Ni-katalizörlü gazlaştırma ile güçlü bir şekilde değiştiğini gözlemlemişlerdir. Suzuki ve ark.(1988), nadir bulunan $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_3$ bileşiklerini Yallourn kömürünün gazlaştırılmasında kullanmışlardır ve 973-1073 K sıcaklık aralığında bu katalizörlerin gazlaşma etkinliğini arttırdığını gözlemlemişlerdir. Haga ve ark. (1990,) Na + Ca, Na + Fe, Ca + Fe ve Na + Ca + Fe gibi bazı bileşik katalizörlerin,

bileşenlerin tek toplamından daha yüksek aktivite gösterdiği bulmuştur. Çalışmada, gazlaştırıcı maddenin doğasının, katalitik etkileri değiştirebileceği gözlemlenmiştir. Na + Ca, Ca + Fe, Na + Fe ve ayrıca Na + Ca + Fe katalizörlerin genellikle oksijen içeren gazların kullanımında (buhar, karbon dioksit ve ikisinin bir karışımı) daha yüksek etkinlik gösterdiği gözlemlenmiştir.

Timpe ve ark. (1991) tarafından yapılan bir çalışmada K_2CO_3 , demir amonyum sülfat (FAS) ve doğal mineraller trona, kireçtaşı ve taconit'in kömürlerin reaktiviteleri üzerindeki katalitik etkisi incelenmiştir. Trona, kireçtaşı ve takonitin kömürün gazlaşma oranlarını 2-10 kat arttırdığı gözlemlenmiştir.

Lopez-Peinado ve ark. (1992), linyit kömürünün su buharı gazlaştırmasında çeşitli metallerin etkisini incelemiş ve nikel katalizörünün en yüksek karbon dönüşümü sağlayan katalizör olduğunu tespit etmiştir.

Lee ve ark.(1995), alkali ve geçiş metallerinin tuzlarının 700-850 °C sıcaklıklarda kömür çarının su buharı ile gazlaştırılmasındaki etkinliklerini termobalans yöntemi ile araştırmışlardır. Tekli tuzların katalitik aktiviteleri $K_2CO_3 > Ni(NO_3)_2 > K_2SO_4 \approx Ba(NO_3)_2 > FeSO_4$ şeklinde belirlenmiştir.

Ohtsuka ve Asami (1995), farklı oranlarda sülfür içeren kömürlerin 873-973 K sıcaklık aralığında gazlaştırılmasında katalizör olarak CaO kullanmışlardır. %5 oranında kalsiyum içeren katalizörlerin tüm kömürlerin gazlaştırma etkinliğini arttırdığı tespit edilmiştir. Kalsiyum katalizörünün en düşük etkinliği yüksek kükürt oranına sahip kömürlerde gösterdiği ve kalsiyumun bir kısmının kömür gazlaşması sonucu açığa çıkan kükürdü CaS şeklinde tuttuğu tespit edilmiştir.

Ohtsuka (1988) yapmış olduğu diğer bir çalışmada K_2CO_3 ve Ni katalizörlerinin su-buharı gazlaştırma etkinliklerini karşılaştırıldığında, Ni katalizörünün CH_4 oluşumunun termodinamik olarak elverişli olduğu düşük sıcaklıklarda (500-600 °C) daha etkin olduğunu belirtmiştir. Ayrıca Fe ve Ca katalizörlerinin, ucuz hammaddelerden başarıyla hazırlanabileceğini ve 700 °C üzeri sıcaklıklarda buharla gazlaştırma için oldukça aktif olduklarını belirtmiştir.

Lee ve ark.(2001) K_2SO_4 ve $Ni(NO_3)_2$ katalizör karışımını Avusturalya kömürlerinin su buharı ile gazlaştırılmasında kullanmış ve ürün gazı kalitesi ve karbon dönüşümünün, katalizör uygulanarak büyük ölçüde iyileştirilebildiğini gözlemlemiştir.

Wu ve ark. (2002) çar ve uçucu radikal etkileşimlerinin alkali ve toprak alkali metallerin değerlik sayıları ve kömürlerin kömürleşme dereceleri ile ilişkili olduğunu göstermişlerdir. Çalışmanın sonucuna göre değerlikleri “1” olan alkali metallerin çar-uçucu etkileşimlerinde daha etkindir.

Liu ve ark. (2005) hazırladıkları Cu-Mn bazlı katalizörlerin su-gaz değişim reaksiyonlarındaki katalitik etkinliklerini incelemiştir. Bu katalizörler endüstriyel alanda kullanılan demir/krom bazlı katalizörlerden daha yüksek katalitik etkinlik göstermiştir.

Yu ve ark. (2006) indirgenmiş demir ve manyetiti (Fe_2O_3) Victoria kahverengi kömürünün su-buharı gazlaştırmasında yüksek verimde hidrojen elde etmek amacıyla kullanmıştır. Sonuçlar hem indirgenmiş demirin (α -Fe ve γ -Fe) hem de manyetitin çar yapısında oldukça yüksek oranda dağılım gösterdiğini ve çarın su buharı ile reaksiyonunu katalizleyerek hidrojen verimini arttırdığını göstermiştir. Fe_2O_3 ve metalik demir başka bir çalışmada gazlaştırma sonrası katran oluşumunun azaltılmasında kullanılmış ve bu katalizörlerin 900 °C gazlaştırma sıcaklığında katran oluşumunu %100’e kadar azalttığı tespit edilmiştir (Nordgreen ve ark., 2006).

Satrio ve ark. (2007) kalsiyum ve magnezyum oksiti nikel impregne edilmiş alümina ile birlikte kömür gazlaştırma işleminde kullanarak, CO_2 tecridi ile birlikte hidrojen veriminin artırılmasını amaçlamışlardır. Çalışma sonuçları katalizör/ sorbent varlığında, kömürün buharla reaksiyona sokulmasıyla büyük ölçüde H_2 'ye dönüştürüldüğünü ve böylece CO_2 'nin de izole edilebildiğini göstermiştir. Ayrıca sorbent, sıcaklığı yükseltilerek kolayca geri kazanılabilmiş ve bu da katalizörün ve sorbentin tekrar kullanılmasını mümkün kılmıştır.

Alkali ve toprak alkali metallerin kömür gazlaşma reaksiyonları üzerindeki etkileri ve biyokütlenin özellikle alkali metallerden K_2CO_3 içeren yapısı nedeni ile kömür biyokütle karışımlarının birlikte gazlaştırılmasının bazı sinerjik etkilerinin olabileceği düşünülmüş ve bu durum kömür gazlaştırma araştırmalarına yeni bir bakış açısı kazandırmıştır. Biyokütle ve kömürün birlikte gazlaştırılması ile ilgili çalışmalar 1990'lı yılların ortalarında başlamıştır. Pan ve ark. (1995) çeşitli kalitedeki kömürlerin biyokütle ile olan karışımlarının atmosferik basınçta ve $100^\circ C\ dak^{-1}$ ısıtma hızında, $110^\circ C-900^\circ C$ sıcaklıklardaki pirolitik davranışlarını incelemişlerdir. Ancak bu iki yakıt arasında herhangi bir etkileşim gözlemlememiştir. Çalışmanın sonucunda kömür ve lignoselülozik biyokütle malzemelerinin devolatilizasyonu için gerekli olan farklı sıcaklık aralıkları bulunduğunu ve yavaş ısıtma deneylerinin yakıt harmanlama özelliklerini karakterize etmedeki faydasının sınırlı olduğu sonucuna varmışlardır.

Sjöstrom ve ark. (1999) İngiltere Dawmill kömürü ve bitümlü Polonya kömürünü İsviçre huş ağacı ile basınçlı akışkan yatakta $700-900^\circ C$ sıcaklık aralığında $0,4\ MPa$ basınç altında gazlaştırmışlardır. Bu çalışmada biyokütlenin ve kömür örneklerinin tek başlarına iken gazlaştırmaları sonucu oluşan katran miktarları göz önünde bulundurulduğunda, birlikte gazlaşma sonucu oluşan hafif ve yüksek moleküllü hidrokarbon oluşumunun beklenenden az olduğu gözlemlemişlerdir. Brown ve ark.(2000) tarafından yapılan bir çalışmada, Illinois kömürünü switchgrass biyokütlesi ile CO_2 ortamında TGA analizörü eşliğinde birlikte gazlaştırılmıştır. $895^\circ C$ de, 10/90 kömür/biyokütle oranındaki karışımının gazlaştırılması sonucunda çok yüksek katalitik etkinlik gözlemlenmiş ve bu sonuç switchgrass içeriğindeki inorganik materyallere atfedilmiştir.

Pan ve ark. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada çam kabuğu ve iki farklı İspanyol kömürü $840-910^\circ C$ sıcaklıkta hava-su buharı karışımıyla gazlaştırılmıştır. Karışımdaki biyokütle oranı arttıkça kuru ürün gazı veriminde artış gözlemlenmiştir.

Fermoso ve ark. (2009) badem kabuğu ve okaliptüsü (750-150 μm), bitümlü kömür ile farklı oranlarda karıştırılarak 1123-1273 K sıcaklık aralığında, %40-85 su buharı, %2-15 O_2 içeren N_2 'li ortamda, 200 $\text{Ncm}^3 \text{dak}^{-1}$ akış hızında, 0,5-2 MPa basınçlarda gazlaştırılmıştır. Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerde, %5 O_2 ve %70 H_2O ortamında, 1MPa basınç altında sıcaklık artışının H_2 oluşumunu desteklediği görülmüştür. Maksimum gaz verimi 2,3 Nm^3/kg ile 1273 K'de elde edilmiştir. Hava gaz karışımı içerisindeki O_2 miktarı arttıkça kömürün oksidasyonu sonucu oluşan CO_2 oluşumunda hızlı bir artış gözlemlenmiştir. O_2 artışı aynı zamanda hidrojenin oksijen ile reaksiyona girme eğiliminden ötürü hidrojen miktarında azalma meydana getirmiştir. %5 sabit O_2 'de su buharı miktarındaki artış buhar reformlama reaksiyonlarını desteklediği için H_2 oluşumunda artış meydana getirmiştir. H_2O 'nun çok yüksek konsantrasyonlarında ise CH_4 oluşumundan ötürü hidrojen miktarları azalmıştır. Çalışmada basıncın gazlaşma üzerine belirgin bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir.

Velez ve ark. (2009) tarafından yapılan diğer bir çalışmada yarı bitümlü Kolombiya kömürü (yaklaşık 1,1mm) ile çam tozu/pirinç kabuğu/kahve kabuğu (1,6mm) %6-15 oranlarında karıştırılarak akışkan yatakta atmosferik koşullarda birlikte gazlaştırılmıştır. Biyokütle oranı %6'dan %15'e doğru çıkarıldığında reaktör sıcaklığında yaklaşık 30°C azalma gözlemlenmiştir. %15'e kadar olan biyokütle konsantrasyonlarında akışkan yatakta gazlaştırma mümkündür. Fakat biyokütle oranının artması sistemin enerji etkinliğinin düşmesine yol açtığı gözlemlenmiştir. Deney sonuçlarında elde edilen gaz karışımlarında %15 H_2 , %11 CH_4 , %23 CO_2 ve büyük moleküllü hidrokarbonlar tespit edilmiştir.

Wang ve ark. (2009) biyokütle ve kömür karışımlarından hidrojen üretmek için su buharı ile akışkan yatakta 950-1000 °C arasında deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları H_2 üretme potansiyelinin sıcaklıkla ve su buharı konsantrasyonu tarafından etkilendiğini göstermektedir. Sıcaklık 950-1000 °C aralığında ilen buhar için biyokütle oranı 0,9 ve biyokütle/kömür oranı 4/1 iken

hidrojen verimi, kuru kül içermeyen biyokütle ve kömür için 108 g/kg olarak tespit edilmiştir.

Lu ve ark. (2009) çam talaşı ve pirinç samanı kömürle birlikte kabarcıklı akışkan yatakta birlikte gazlaştırılmıştır. Çam talaşının karışımdaki oranı %0'dan %100'e arttırıldığında CO₂ oranında %3 azalma ve CH₄ ile ağır hidrokarbonların miktarlarında hafif bir artış gözlemlenmiştir. Pirinç samanı oranı artışı CO miktarlarında artışa sebep olurken diğer parametreler çam talaşı ile benzerlik göstermiştir. Biyokütle karışım oranının artmasının gazlaştırma verimini ve karbon dönüşümünü arttırdığı bildirilmiştir.

Ruopollo ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada %70 odunsu biyokütle ve (çam ağacı kabuğu) %30 Alma kömürü karışımı 800-900 °C sıcaklıklar arasında su buharı varlığında gazlaştırılmıştır ve katran konsantrasyonlarını azaltma amacıyla gazlaştırıcı yatakta Ni-alumina katalizörü kullanılmıştır. En yüksek hidrojen verimi 850 °C de 30 cm (en yüksek) yatak yüksekliğinde %33 olarak elde edilmiştir. Yatak sıcaklığındaki yükselmenin ve yatak yüksekliğindeki artışın gazlaşmaya pozitif etkisi tespit edilmiştir. Dolomit ve Ni-alumina katalizörleri varlığında daha düşük katran konsantrasyonlarına ulaşıldığı ve daha hafif hidrokarbonlar elde edildiği gözlemlenmiştir.

Li ve ark. (2010) Shenmu bitümlü kömürü ile çam kabuğu/pirinç kabuğu birlikte gazlaştırmışlardır. Çalışmada, ER: (equivalence ratio) verilen O₂ (Nm³/sa)/yanma için gerekli O₂ (Nm³/sa) ve Fs/Fc: buharın sisteme verilme hızı (kg/sa)/karbonun sisteme verilme hızı (kg/sa) olmak üzere; ER 0,3 den 0,47 ye arttığında reaktör sıcaklığının 948 °C den 1026 °C'ye çıktığı ve ER arttıkça H₂ oranında azalma olduğu gözlemlenmiştir. Fs/Fc 0,26 dan 0,88'e arttıkça reaktör sıcaklığı 1033 °C den 921 °C ye düşmüştür. Bu durum endotermik reaksiyonların (su-gaz değişim reaksiyonu) desteklenmesinden kaynaklı sistemde sıcaklık düşüşü olması gerekliliğine bağlanmıştır. H₂ gazı veriminde de önce bir artış ardından da azalma meydana gelmiştir. Buhar basıncının artması su gaz reaksiyonunu ve buhar reformlama reaksiyonlarını desteklerken sıcaklık düşüşü bu reaksiyonların

oluşumu zamanla azaltır sonucuna varılmıştır. Hız artışı aynı zamanda birim zamanda reaksiyona giren karbon miktarını azaltır ve dolayısı ile gazlaşma veriminde azalma gözlemlenir. Biyokütle oranı %0'dan %33'e artarken reaktör sıcaklığında 912 °C'den 976 °C'ye artış gözlemlenmiştir. Bunun sebebi olarak ise biyokütlenin kömürden daha yüksek yanma eğiliminde olması gösterilmiştir. Aynı zamanda, biyokütlenin C oranının kömürden daha düşük olması, aynı ER da reaksiyona giren C sayısını azaltır ve bu da gazlaşma reaksiyonları için gereken ısıyı azalttığı düşünüldü. Biyokütle oranının artmasıyla H₂ oranı artarken, CO oranında azalma gözlemlendi. Deneyler sonucunda %33 biyokütle konsantrasyonunda, 976 °C de maksimum gazlaşma verimi %60,92 olarak tespit edilmiştir.

Fermoso ve ark. (2010) tarafından yapılan bir çalışmada 2 ispanya kömürü (yarı antrasit ve yüksek uçucu madde içeren bitümlü) zeytin kabuğu ve çam tozu ile 1000 °C de 1-15 atm basınçta %15 ve %25 O₂ içeren su buharı ile birlikte gazlaştırılmıştır ve Taşıyıcı gaz olarak N₂ kullanılmıştır. Kullanılan kömürün çeşidinden bağımsız olarak H₂+CO oranının atmosferik basınçta 15 atm'de olduğundan daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bunun yanı sıra CO₂ ve CH₄ oranının basınç artışıyla arttığı tespit edilmiştir. Yüksek karbon içeren bitümlü kömürle daha çok H₂ verimi elde edilirken %10 biyokütle içeren karışımların en yüksek H₂ verimine sahip olduğu bildirilmiştir.

Howaniec ve ark. (2012) Salix viminalis ve Polonya sert kömürünü sabit yatakta, atmosferik basınçta 700,800,900 °C sıcaklıklarda gazlaştırarak %20, %40, %60 ve %80 oranlarında biyokütle içeren karışımların gazlaşmadaki etkinlikleri kıyaslamışlardır. Çalışmanın sonucunda sıcaklık artışının karbon dönüşümünü arttırdığı ve %40 biyokütle içeren örneklerin karbon dönüşümünün en yüksek olduğu gözlemlenmiştir. %20 ve %40 biyokütle içeren örneklerde H₂ veriminde sinerjik etki gözlenirken daha yüksek konsantrasyonlarda bu etkiye rastlanmamıştır. %20 biyokütle içeren örneklerdeki ürün gazın bileşimi : %16 CO₂, %22 CO, %0 CH₄ ve %62 H₂; %40 biyokütle içeren örneklerdeki ürün gazı

bileşimi %17 CO₂, %21 CO, %0 CH₄ ve %62 H₂ şeklindedir. Kömür ve biyokütle külünde SiO₂, Fe₂O₃, CaO ve K₂O gibi inorganik bileşenler tespit edilmiştir. Gözlenen sinerjik etkinin biyokütle külü içeriğinde yer alan %6-10 oranındaki K₂O tuzundan kaynaklandığı ileri sürülmüştür.

Chen ve ark. (2012) ASPEN PLUS simülasyon programı ile, sürüklemeli yatakta kömür ve biyokütlenin birlikte gazlaştırılmasının ekonomik ve çevresel etkinliklerini analiz etmiştir. Sonuçlar karışımlardaki biyokütle oranı artışının, biyokütle ve kömür karışımlarında küllenme füzyon sıcaklığını azalttığını, üretilen gazdaki etkin gazların miktarını arttırdığını göstermiştir. Tek başına kömür ile kıyaslandığında, biyokütle oranı %10 %20 ve %30 iken H₂/CO oranının sırasıyla % 4, %8 ve %13 e kadar arttığı gözlemlenmiştir. Çalışma, etkin bir gazlaştırma için karışımlardaki biyokütle oranlarının belirli aralıklarda tutulması gerektiğini gösterirken, prosesin kömür rezervlerinin korunması ve atmosfere net CO₂ emisyonlarının azaltılması açısından etkin olacağını göstermiştir.

Wang ve ark. (2013) Çin Jigunsu yalın kömürü mısır çekirdeği ile birlikte oto termal akışkan yatakta hava ve su buharı eşliğinde 875-975 °C sıcaklık aralığında birlikte gazlaştırmıştır. Çalışmada optimum buhar/biyokütle oranı 1:2 ve biyokütle kömür oranı 4 olarak belirlenmiştir. Isınma ısılarının (LHV) en düşük enerji etkinliği 975 °C’de %85,1 olarak tespit edilmiştir. H₂ ve CO oranında sıcaklıkla artış gözlemlenmiştir ve 975°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda H₂/CO oranının 1’den büyük olduğu tespit edilmiştir.

Howaniec ve ark. (2013) farklı biyokütle türlerinin birlikte gazlaştırmadaki etkinliklerini kıyaslamıştır. Bu çalışmada 6 farklı biyokütle (farklı inorganik içeriklere sahip); *Salix viminalis*, *Androposa Genardi*, *Spartina Pectinasa*, *Michantus*, *H. tuberosus* ve *Sida hermaphrodita*, % 0;20;40;60;80;100 oranlarında, Polonya kömürü ile 700, 800, 900 °C sıcaklıklarda birlikte gazlaştırılmıştır. En yüksek reaktiviteler düşük karbon yüksek K₂O ve CaO içeren *H.tuberosus* ve *S. Hermaphrodita* ve *S. Pectinsa*’da tespit edilmiştir.

Rizkiana ve ark. (2014) Düşük kaliteli Lay Yang ve Adaro kömürleri kahverengi deniz yosunu, pirinç kabuğu ve Japon sediri ile gazlaştırılmıştır. Gazlaştırma işleminden önce biyokütle 105 °C'de kurutma işlemi uygulanmıştır. Gazlaştırma işlemi sabit yatakta aşağı akışlı bir reaktörde 650-700 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Biyokütle örnekleri kömür örnekleri ile 1:1 oranında karıştırıldığında, diğer proseslere göre düşük tutulan bu sıcaklık aralığında sinerjik etkiler gözlemlenmiştir. Gazlaştırmada kullanılan farklı biyokütlelerin sinerjik etkilerinin farklılaştığı gözlemlenmiştir. Sedir ağacı en düşük etkinliği gösterirken deniz yosunu en yüksek etkinliği göstermiştir. Bu durumun sebebi deniz yosununda bulunan alkali metal içeriğinin yüksek olması olarak değerlendirilmiştir. Yüksek alkali içerik, daha kolay uçuculuk sağlayarak kömür yüzeyine daha çok tutunma sağlar. Bu durum çarların EDX analizleri ile kanıtlanmıştır. Çalışmada sonuç olarak düşük sıcaklıklarda da alkali metal içeriği yüksek biyokütleler varlığında birlikte gazlaştırma ile yüksek verim ve sinerjik etki gözlenebileceği raporlanmıştır. Uçucu madde içeriği daha yüksek ve yüzey alanı daha geniş olan L.Y kömürü ile daha fazla sinerjik etki yakalanmıştır. Bu durum biyokütleden kopan H ve OH radikallerinin çok gözenekli yapıdan kaynaklı kömürün içerisine daha fazla nüfus edip karmaşık aromatik yapıları daha kolay parçalamasından ileri geliyor olabileceği önerilmiştir.

Tursun ve ark. (2015) tarafından yapılan bir çalışmada Biyokütle ve kömürün birlikte gazlaştırılması sırasında biyokütle oranı (BR), gazlaştırıcı sıcaklığı, buhar-karbon kütle oranı (S / C) ve yatak materyali tipinin tar oluşumu üzerine etkisi araştırılmıştır. Sistem, ayrılmış üç reaktör, yani bir gaz-katı karşı akımlı hareketli yatak pirolizörü, bir radyal akışlı hareketli yataklı gazlaştırıcı ve bir yükseltici tipi yanıcıdan oluşmaktadır. Katran azaltıcı katalizör olarak kalsine edilmiş olivin hem dolaşım ısı taşıyıcı hem de yerinde kullanılmıştır. Çalışma koşulunun katran kompozisyonu üzerinde oldukça büyük bir etkisi olduğu bulunmuştur. Katran içerisindeki majör bileşen tüm deneylerde %40,7-62,6 ile naftalin olmuştur ve katrandaki kükürt içeriği artan BR ile azalmıştır. Katran

bileşimlerdeki fenolik bileşikler ve alkil ile ikame edilmiş PAH'lar (çok halkalı hidrokarbonlar), gazlaştırıcı sıcaklığının artışı ile, süstitüe olmamış PAH'lara dönüşmüştür. 800 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda, fenoller ve tek halkalı a aromatikler tamamen ayrılmıştır. Daha yüksek S/C, naftalinin ayrışmasına katkıda bulunurken, silika kumu, ve yatak malzemesi olarak olivin, fenoller ve yüksek hidrokarbonlar üzerinde daha yüksek ayrışma etkileri göstermiştir.

Xu ve ark. (2015), linyit için biyokütle oranı %10 dan %100 'e gidildikçe elde edilen H_2 miktarı 0,14 mol/molC den 0,09 mol/molC 'a, CO miktarının ise 0,12'den 0,069 mol/molC'a azaldığını tespit etmiştir. Gazlaştırmadan elde edilen CO_2 miktarında ise 0,13 mol/molC'dan 0,15 mol/molC'a artış gözlemlenmiştir.

Hongrapipat ve ark. (2015) kömür ve biyokütlenin birlikte gazlaştırılmasının üretilen gaz kompozisyonundaki H_2S ve NH_3 açısından etkisi incelemiştir. Yakıt-azot (N) ve yakıt-kükürt(S) miktarının NH_3 ve H_2S 'i oluşturan dönüşümleri için, linyitin yakıtla (L/F) kütle oranı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deneyler karma linyit ve radiata çamı ahşabının L/F oranlarının %0 ila %100 arasında değiştirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Çift akışkan yatakta su buharı eşliğinde 800 °C de gerçekleştirilen deneylerde, linyit parçacıklar halinde karışımlar ise pellet şeklinde hazırlanarak gazlaştırılmıştır. Sonuçlar NH_3 ve H_2S konsantrasyonlarının L/F oranı ile katlanarak arttığını göstermiştir. Bu etki linyitteki odunsu biyokütleyle oranla daha fazla bulunan N ve S içeriğine bağlanmıştır. Ayrıca yakıt-N veya yakıt-S dönüşümleri ile L/F oranı arasında doğrusal olmayan bir ilişki gözlenmiştir. NH_3 ve H_2S konsantrasyonlarının doğrusal olmayan ilişkileri ve yakıt-N ve yakıt-S dönüşümleri, L/F oranının bir fonksiyonu olarak harmanlanmış linyit ve odun pelletlerinin sinerjik etkisini göstermiştir.

Fernandes ve ark. (2017) biyokütle içermeyen külsüz kömürün potasyum bakımından zengin switchgrass ile birlikte gazlaştırılmasının sinerjik etkisini incelemiştir. Sonuçlar switchgrass biyokütlesinin karışımdaki gazlaşma hızının potasyumunu biyokütle içermeyen kömür örneğine aktardığı ölçüde azaldığını ve

külsüz kömürün gazlaşma hızının aynı derecede arttığını göstermiştir. Bu çalışmayla bu davranışın kinetik modelleme yoluyla incelenmesi amaçlanmıştır. Biyokütle içermeyen kömürün gazlaşma hızı artış biyokütle dönüşümü ile doğrusal bir şekilde artmıştır. Switchgrass içeriğindeki potasyumun katalitik etkisi, tüm sıcaklıklarda külsüz biyokütlenin gazlaşma hızını arttırması ile belirgin bir şekilde ortaya konmuştur.

Ahmad ve ark. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada palmiye çekirdeği kabukları (palm kernel Shell, PKS) torrefikasyon (Oksijensiz ortamda piroliz) ön işlemine tabi tutulmuş ve ham biyokütlenin dönüşümünün, artan torrefikasyon sıcaklığıyla birlikte arttığı bulunmuştur. İşlenme sıcaklığı arttıkça, işlenmiş PKS'nin oksijen içeriği, O/C oranı ve oksijenli bileşenlerin fonksiyonel grupları azalmıştır. Bununla birlikte, çiğ biyokütlenin dönüşümünün, artan torrefikasyon sıcaklığıyla birlikte arttığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle, işlenmiş PKS'nin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimin, yüksek kaliteli sentez gazı üretimi için birlikte gazlaştırmada PKS ve kömür uygulama potansiyelini arttırdığını rapor etmişlerdir.

Torrefikasyon ön işlemi, Qin ve ark. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada Jatropha biyokütlesi için kullanılmış ve daha sonra torrefiye edilmiş biyokütle sabit yataklı bir reaktörde iki Illinois (IL) kömürü çarı ile birlikte gazlaştırılmıştır. Torrefikasyon işleminden sonra CO₂ ve CO açığa çıktığı gözlenmiştir. Sonuçlarda 260 ve 280 °C'lerde torrefiye edilmiş biyokütle çarının gazlaştırmada katalitik etki gösterdiği gözlemlenmiştir.

Long ve ark. (2016) yapmış oldukları bir çalışmada farklı tasarım uygulamalarının harmanlanmış kömür ve biyokütle ile beslenen bir entegre gazlaştırma kombine çevrim (IGCC) tesisi için termal ve ekonomik etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada, radyan soğutmaya karşı sentez gazı söndürme de dâhil olmak üzere çeşitli parametrelerin araştırılmasına odaklanılmıştır. Kuru-beslemeli ve bulamaç beslemeli gazlaştırma, oksijenli ve havalı gazlaştırıcılar, düşük-kaliteli kömürler ve yüksek-kaliteli kömürlerin gazlaştırılması New Orleans,

Louisiana yakınlarında bulunan 250 MW'lık bir kömür IGCC tesisi modellenenerek yapılmış ve sistemin maliyet analizleri gerçekleştirilmiştir. Sentez gazı soğutucular, söndürme sistemlerinden daha verimli bulunmuştur. Ancak daha pahalıdır (500 \$ / kW ve 0,6 sent / kWh). Besleme sistemi için kuru besleme, bulamaç beslemeden daha etkilidir ve daha düşük maliyetlidir (200 \$ / kW \$ ve 0,5 sent / kWh). Sour-shift CCS, CCS'den daha verimli ve daha ucuz (600 \$ / kW veya 1,5 cent/ kWh) bulunmuştur. Yüksek dereceli kömürler düşük dereceli kömürlerden (biyokütle olmadan 2,8 puan veya biyokütle ile 1,5 puan) daha verimlidir ve düşük sermaye maliyetine (biyokütle kullanmadan 600 \$ / kW veya biyokütle ile 400 \$/kW). Son olarak, biyokütle ve düşük dereceli kömür besleme stokuna sahip tesisler hem daha verimli hem de saf kömürlü olanlara göre daha düşük maliyetlere sahiptir: sadece% 10'luk biyokütle, verimliliği 0,7 puan artırır ve maliyetleri 400 \$/kW \$ ve 0,3 cent/kWh düşürür. Bununla birlikte, yüksek dereceli kömürler için bu eğilimin farklı olduğu tespit edilmiştir: verimlilik 0,7 puan azalır ve elektrik maliyeti 0,1 cent / kWh artar, ancak sermaye maliyetleri hala yaklaşık 160 \$ / kW azalır; şeklinde sıralanmıştır.

Howaniec ve Smolinski (2016) kömür ve lağım atıklarını hidrojen zengin ürün gazı elde etmek üzere birlikte gazlaştırmıştır. Sonuçlar, reaktörün harici ısıtması olan sistemlerde, etkili bir oksijen / buhar gazlaştırma işlemi için gereken yeterli termal enerjinin üretilebildiğini göstermiştir. Gazdaki en yüksek hidrojen içeriği, sistem konfigürasyonundan bağımsız olarak tek başına kömür gazlaştırmasında rapor edilmiştir. Toplam hidrojen hacminin, çalışılan tüm konfigürasyonlar için, yakıt karışımındaki artan biyokütle içeriği ile azaldığını rapor etmişlerdir.

Shen ve ve Murakhami (2016) piroliz edilmiş biyokütle çarına demir yükleyerek Adaro yarı bitümlü kömürü ile 800 °C sıcaklıkta birlikte gazlaştırmış ve demir katalizörünün birlikte gazlaştırmada hidrojen üretimi üzerindeki etkinliğini araştırmışlardır. Çalışmada kömürün demir yüklü biyokütle çarı ile

yapılan gazlaştırılmasında, kömürün yalnızca demir ile gazlaştırılmasından elde edilenden %20 daha fazla hidrojen gazı elde edilmiştir.

Farid ve Hwang (2017), birlikte gazlaştırma esnasında H_2O , CO_2 , H_2 ve CO gazlarının bulunduğu ortamda, reaksiyonların meydana geldiği aktif bölgelerde H_2O ve CO_2 arasındaki rekabeti incelemiştir. Çalışmada $\text{çar-}H_2O$ ve $\text{char-}CO_2$ reaksiyonlarının tüm örnekler için ayrı aktif bölgelerde meydana geldiği bulunmuştur. Sabit bir CO_2 konsantrasyonu için, H_2O konsantrasyonunun artırılması kinetik katsayısında bir artışa neden olmuştur. Kinetik katsayının artma derecesi, birlikte gazlaştırılan karışımdaki biyokütle miktarı arttıkça daha az belirgin hale gelmiştir. Sabit H_2O konsantrasyonunda ise, CO_2 miktarının artırılması kinetik katsayı arttırmıştır ancak, kinetik katsayının artışı biyokütle miktarı ile daha çok artmıştır. Aktif bölgeler için $\text{çar-}H_2O$ ve $\text{çar-}CO_2$ reaksiyonları arasındaki rekabete H_2 ve CO birlikte varlığının etkisini incelemek için yapılan ek deneylerde $\text{çar-}H_2O$ ve $\text{çar-}CO_2$ reaksiyonlarının, H_2 ve CO varlığında bile ayrı aktif bölgelerde meydana geldiği bulunmuştur.

Hu ve ark.(2017) kömür ile biyokütlenin birlikte gazlaştırılmasında sinerjik etkileri dikey sabit yataklı bir reaktörde incelenmiştir ve birlikte gazlaştırmadan elde edilen artık kömürün fiziksel-kimyasal yapısal özellikleri ve gazlaştırma reaktivitesini tartışmışlardır. Sonuçlar, kömür ve biyokütle arasındaki sinerji etkisinden dolayı kömür artığı ve katranın gaza dönüşümünün arttığını göstermektedir. Artık kömürün fiziksel yapısı, birlikte gazlaştırmaya daha fazla biyokütle eklendiğinde kömür çarından daha gözenekli bir yapıya sahiptir.

Kale ve ark. (2018) birlikte gazlaştırma koşullarını optimize etmek için termodinamik analiz yöntemini kullanmışlardır. CO_2 beslemesi 0,65 mol ve H_2O beslemesi 1,4 mol iken, 618 °C’de 1,6 mol sentez gazı (1,6 sentez gazı) ve % 54,9 H_2O dönüşümü elde edilmiştir.

Kumar ve ark.(2018), biyokütle ve kömürün birlikte gazlaştırıldığı bir sistemde CO_2 tutucu olarak CaO kullanmışlardır. Sonuçlar gazlaştırma sırasında

sorbent eklenmesinin CO₂ içeriğini azalttığını ve H₂ verimini arttırdığını göstermiştir.

Shen ve ark. (2018), yarı bitümlü Endonezya Adaro kömürünün odunsu Japon sediri ile 800 °C’de birlikte gazlaştırılmasında Fe₂O₃ katalizörü kullanmıştır. Japon sediri ve Adaro kömürünün (ağırlıkça 1: 1 oranında) birlikte gazlaştırılmasında H₂ üretimi Fe katalizörü olmadan 100 mmol / g-char iken, Fe₂O₃ ilavesiyle birlikte 152 mmol / g-char olmuştur.

Kuo ve ark. (2018), torrefiye ön işlemi yapılmış biyokütle ve kömür harmanlarının birlikte gazlaştırılması ile kombine çevrim enerji santrallerinde, kalsiyum döngü teknolojisinin entegrasyonu konusunda bir çalışma gerçekleştirmiştir. CaO içeren Ca döngüsünün sistemini yakma işleminden önce ve sonra yerleştirildiği iki ayrı deneyler gerçekleştiren araştırmacılar, yakma bölmesi öncesine yerleştirilen Ca döngüsü içeren sistemin, düşük CO₂ emisyonlu yüksek verimli bir hidrojen üretimi ve elektrik santrali kojenerasyonu olarak tasarlamaya uygun olduğunu belirtmişlerdir. Yakma bölmesi sonrasına yerleştirilen Ca döngüsü içeren sistemin ise, neredeyse sıfır CO₂ emisyonu olan bir ortak gazlaştırma santrali için kullanılabileceğini rapor etmişlerdir.

Ma ve ark. (2019) kömür ve çam talaşı karışımlarının birlikte gazlaştırılmasında katalizör olarak dolomit ve olivin kullanarak, 700-1000 °C sıcaklıklar arasında gazlaştırma deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Çalışma bulguları katalizör yüklemesinde 3,0'dan 12,0'a (ağırlıkça%) artışla, hidrojen veriminin; dolomit için 52,9'dan 55,5'e (g / kg-yakıt) ve olivin için 47,5'ten 52,1'e (g / kg-yakıt) arttığını göstermiştir. Katran oluşumunda ise sırasıyla 5,4'ten 0,4'e (g / Nm³) ve 7,0'dan 0,8'e (g/Nm³) azalma gözlemlenmiştir. Yakıt parçacık büyüklüğü, hidrojen üretiminin ve katran veriminin yükseltilmesinde önemsiz bir etki göstermiştir.

Song ve ark. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada kömür / biyokütle birlikte gazlaştırma prosesi sırasında biyokütleden potasyumun göç yolu hem kalitatif hem de kantitatif olarak incelenmiştir. İki ham maddenin ve bunların

karişimlerinin pirolizi ve gazlaştırılmasını ayrı ayrı gerçekleştirmek için ayrı reaktörlerin kullanıldığı çalışmada indüktif olarak eşleşmiş bir plazma kütle spektrometrisi, biyokütle göçünde potasyum miktarını ve oluşumunu ölçmüştür. Sonuçlar, biyokütlerdeki potasyumun ağırlıkça yaklaşık %58,6'sının suda çözünür formda olduğunu göstermiştir. Karişimler, 500 °C'nin üstünde piroliz edildiğinde, biyokütlerde ağırlıkça yaklaşık% 65,0 potasyum kömür çarına göç etmiş, biyokütlerin ağırlıkça% 19,1'i oranındaki potasyum biyokütle çarında kalmıştır. Gaz fazında ise ağırlıkça % 15,9 potasyum kalmıştır. Kömür çarında taşınan potasyum tuzu hala ağırlık olarak % 75,4 çözünmeyen sülfat olarak kalmıştır.

Mosqueda ve ark. (2019), muz artıkları hidroçarları ve antrasit kömür karişimlerinin birlikte gazlaştırma reaktivitesi ve sinerjisini incelemişlerdir. Sonuçlar, harmanlanmış kömürlerin ortak gazlaştırma reaktivitesinin, muza uygulanan hidrotermal işlem (HT) sıcaklığının azalmasıyla arttığını ortaya koymuştur. Ayrıca, birlikte gazlaştırma reaktivitesi üzerindeki sinerjik etkideki farklılıklar da HT sıcaklığından büyük ölçüde etkilenmiş ve en düşük HT sıcaklığında (180 ° C) daha belirgin bir sinerjik etki elde edilmiştir.

Pan ve ark. (2019) olivin ve Fe_2O_3 karişimlarını kömür ve çam talaşı karişimlerinin birlikte gazlaştırılmasında kullanmış ve olivin/ Fe_2O_3 karişimlerinin katran dönüşümünü arttırıcı etkisinin yanı sıra yakma ajanından reformlama sistemine oksijen taşıyan bir oksijen taşıyıcı olarak görev yaptığını tespit etmişlerdir.



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Bu çalışmada Çan ve Tunçbilek linyitleri ile lignoselülozik materyal olarak sorgum ve kenaf kullanılmıştır. Kömür ve biyokütle örneklerinin elementel ve ısı analizleri TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi ve İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Merkez Araştırma Laboratuvarı tarafından gerçekleştirilmiştir ve sonuçlar Çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Kömür ve biyokütle örneklerinin kısa analiz sonuçları

Analizler	Çan	Tunçbilek	Sorgum	Kenaf	Yöntem
C (ağ %, kb ^a)	56,3	56,0	39,8	47,1	ASTM D 5373–16
H (ağ %, kb)	3,8	5,3	5,2	5,5	ASTM D 5373–16
N (ağ %, kb)	1,0	2,3	0,8	0,1	ASTM D 5373–16
S (ağ %, kb)	5,6	1,2	–	–	ASTM D 4239–14e2
O (ağ %, kb)	10,1	14,6	45,8	44,2	ASTM D 3176–16
Nem (ağ %)	6,1	2,0	8,1	10,4	ASTM D 7582–15
Kül (ağ %, kb)	23,1	20,6	8,4	3,1	ASTM D 7582–15
Uçucu Madde (ağ %, kb)	37,6	29,6	81,4	79,4	ASTM D 7582–15
Sabit Karbon (ağ %, kb)	39,3	30,7	18,9	17,0	ASTM D 3172–13
Toplam Kükürt (ağ %, kb)	5,6	1,7	–	–	ASTM D 4239–14e2
Üst Isıl Değer (MJ/kg, kb)	21,5	19,2	18,3	18,6	ASTM D 5865–13
Alt Isıl Değer (MJ/kg, kb)	20,7	18,2	17,3	18,3	ASTM D 5865–13 ISO 1928–09

^akuru baz

Çan linyiti, Çan linyitleri İşletmesi müdürlüğünden, Tunçbilek linyiti Garp linyitleri işletmesi müdürlüğünden temin edilmiş ve Hayrünisa Birlik Madencilik Üretim Analiz Gözetim Danışmanlık Kontrol Hizmetleri San. ve Tic. Ltd. Şti.

laboratuvarlarında 60 mesh elekten geçecek şekilde öğütülmüştür. Kenaf biyokütlesi Çukurova Üniversitesi Ziraat fakültesinden temin edilmiş, sorgum (Green go) biyokütlesinin tohumları ise May tohumculuktan temin edilerek Çukurova Üniversitesi kimya bölümü analitik kimya araştırma grubu tarafından Nisan 2010 tarihinde ekilerek Ekim 2010 tarihinde hasat edilmiştir. Sorgum ve kenaf biyokütleleri kullanılmadan önce parçalayıcıda 140 mesh elekten geçecek şekilde öğütülmüştür.

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

- Kadmiyum asetat dihidrat (%98, Bernd Kraft): Gazlaştırma deneylerinde açığa çıkan H_2S gazının sülfür bileşeninin CdS şeklinde çöktürülmesi amacıyla kullanılmıştır.
- Asetik asit (%100, Alfa Aesar): Kadmiyum asetat çözeltisinin pH'ını CdS 'ün çökeceği aralıkta tutmak amacıyla kullanılmıştır.
- Diklorometan (Merck, $\geq 99,9\%$): Gazlaştırma deneyleri sonrasında toplanan sıvıların organik madde içeriğinin belirlenmesi amacıyla yapılan GCMS analizleri numunelerini hazırlamak için ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılmıştır.
- Tetrahidrofuran ($\geq 99,9\%$, Merck): Gazlaştırma deneylerinden sonra sistemde kalan katranın çözülmesi ve gazlaştırma sisteminin temizlenmesi amacıyla kullanılmıştır.
- Sodyum karbonat (Na_2CO_3 , Merck, $\geq 99,9\%$): Gazlaştırma deneylerinde katalizör olarak kullanılmıştır.
- Sodyum hidroksit ($NaOH$, Merck $\geq 99,9\%$): Gazlaştırma deneylerinde katalizör olarak kullanılmıştır.
- Potasyum karbonat (K_2CO_3 , Merck, $>99\%$): Gazlaştırma deneylerinde katalizör olarak kullanılmıştır.

- Potasyum hidroksit: (KOH, Merck, >99%): Gazlaştırma deneylerinde katalizör olarak kullanılmıştır.
- Demir (III) oksit (Fe_2O_3 , Alfa Aesar, 20–40nm APS powder): Gazlaştırma deneylerinde katalizör olarak kullanılmıştır.
- Nikel (II) klörür (NiCl_2 , AlfaAesar, 98%): Gazlaştırma deneylerinde katalizör olarak kullanılmıştır.
- Kalsiyum nitrat tetrahidrat, ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck >99%): Gazlaştırma deneylerinde katalizör olarak kullanılmıştır.
- Kalsiyum oksit (CaO , Merck, >97%): Gazlaştırma deneylerinde katalizör ve karbon dioksit tutucu olarak kullanılmıştır.
- Argon gazı: GC’de taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır.
- Helyum gazı: GC’de taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Paslanmaz çelik reaktör (iç çap 0,56", dış çap 1,4")
- Paslanmaz çelik geri soğutucu
- Çeşitli ölçülerde paslanmaz çelik borular ve bağlantı elemanları
- Protherm programlanabilir yüksek sıcaklık fırını
- Perkin Elmer (Fleker LC Pump) HPLC pompası
- Su sirkülatörü
- Varian 450–GC Gaz kromatografisi cihazı
- Varian Restek Molsieve 5A 1m x 1/8"Ultimetal GC kolonu
- Varian Restek Shincarbon 100/120 Mesh 2m x 1/16" x 1mm GC kolonu
- Fourier Transform Infrared Cihazı (Thermoscientific)
- Thermo Finnigan GC–MS Cihazı
- Gaz toplama büreti (İLDAM, 2000 mL)

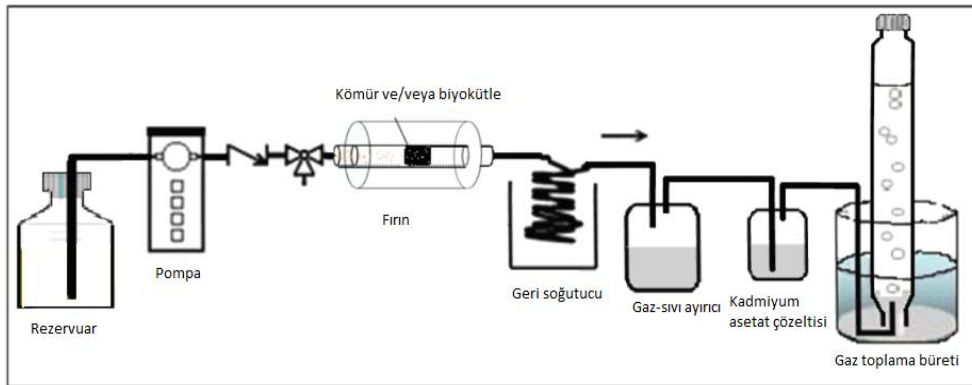
- Gaz-sıvı ayırıcı rezervuar (İLDAM, 250 mL)
- Tekmar Doorman Apollo 9000 Toplam Organik Karbon (TOC) ölçüm cihazı
- IKA Rotary Evaporatör
- Etüv (Binder)
- Manyetik karıştırıcı
- Çeşitli laboratuvar malzemeleri (Beher, ayırma hunisi, reaksiyon balonu, mikropipet, süzgeç kâğıdı vb.)

3.2. Metot

3.2.1. Gazlaştırma Deneyleri

Tüm gazlaştırma deneyleri sabit yataklı paslanmaz çelik reaktörde (iç çap 0,56", dış çap 1,4") gerçekleştirilmiştir. Kömür ve/veya kömür-biyokütle karışımları kürü külsüz bazda (kkb) toplam ağırlıkları 1,0 g olacak şekilde hazırlanmıştır. Kömür/biyokütle karışımlarının birlikte gazlaştırıldığı deneylerde, karışımlara toplam hammadde ağırlığının (1g, kkb) %0; %20; %25; %33; %50; %66; %75; %100'ü oranlarında biyokütle eklenmiştir. Katalizör kullanılan deneylerde, suda çözünmeyen katalizörler için belirlenen miktarda katalizör toplam organik madde ağırlığı baz alınarak kömür ve/veya kömür-biyokütle karışımlarına eklenmiştir. Suda çözünen katalizörler ise kömür ve/veya biyokütle numunelerine impregne edilerek kullanılmıştır (Bölüm 3.2.3). Belirlenen şekilde hazırlanan kömür (veya kömür/biyokütle) paslanmaz çelik reaktörün orta kısmına yerleştirilmiştir. Reaktörün giriş ve çıkış kısımlarına, quartz yünü yerleştirilmiştir. Reaktör yüksek sıcaklık fırını içerisine yerleştirilerek HPLC pompası ve geri soğutucu ile bağlantısı yapılmıştır. Reaktör oda sıcaklığından başlayarak 30°C dk⁻¹ hızla istenen sıcaklığa (700°C–900°C) kadar ısıtılmıştır. Hem gazlaştırıcı ajan hem de taşıyıcı faz olarak su, reaktör sıcaklığı 200°C'ye ulaştığı andan itibaren HPLC pompası ile belirlenen akış hızında (0,3–2,0 mL dk⁻¹) sisteme gönderilmiştir.

Hidroliz çözeltileri ile yapılan birlikte gazlaştırma deneylerinde reaktöre gazlaşma sıcaklığına gelinceye kadar su, gazlaşma sıcaklığından itibaren su yerine hidrolizat çözeltisi HPLC pompası ile belirlenen akış hızlarında ($0,3-2,0 \text{ mL dk}^{-1}$) gönderilmiştir. Bu deneylerde kullanılan hidrolizat çözeltileri, karbon (C) içeriği biyokütlenin birlikte gazlaştırma deneylerinde kullanılan miktarının C içeriği ile eşdeğer olacak şekilde seyreltilmiştir. Gazlaştırma deneyleri reaktör gazlaşma sıcaklığına ulaştığı andan itibaren 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Proses sırasında reaktörden çıkan su-gaz karışımı soğutucudan geçirilerek oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra gaz-sıvı ayırıcı rezervuarına gönderilmiştir. Sıvı kısım bu rezervuarda biriktirilirken, gaz karışımı kadmiyum asetat çözeltisinden geçirilmiş ve burada H_2S CdS şeklinde çöktürülerek gaz karışımındaki H_2S uzaklaştırılmıştır. CdS içeren bu çözelti gazlaştırma sonrasında süzülüş ve çöken CdS'ün miktarı gravimetrik olarak tayin edilmiştir. H_2S 'den temizlenen gaz karışımı gaz büretinde toplanarak toplam gaz hacmi ölçülmüştür. Gaz bileşimleri gaz kromatografisi (GC) ile belirlenmiştir. Gazlaştırma sistemi Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Gazlaştırma sistemi

3.2.2. Biyokütlenin Hidrolizi

Biyokütlenin hidrolizi, manyetik karıştırıcılı 500 mL kapasiteli bir PARR (4575 model HP / HT) reaktöründe 250°C sıcaklık ve yaklaşık 5 Mpa basınç

altında gerçekleştirilmiştir. 10 g (kbb) sorgum veya kenaf blenderda küçük parçalara ayrılarak reaktöre konulmuş ve reaktöre 350 mL su ilave edilmiştir. Daha sonra reaktör kapatılarak CO₂ ve hava ile temizlenmiştir. Karışım, 5°C dk⁻¹ hızla 250°C'ye kadar ısıtılmış ve 90 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır (1000 rpm). 250°C sıcaklıkta reaktör basıncı yaklaşık 5 MPa'dır. Reaktör hidroliz işleminin bitiminde ısıtma sisteminden çıkarılarak buz banyosunda soğutulmuştur. Daha sonra hidrolizat çözeltisi süzülerek gazlaştırma deneyleri için toplanmıştır. Çözünmeden kalan katı artık daha sonra kömürle birlikte gazlaştırma deneylerinde kullanılmıştır. Kenaf ve sorgumun hidroliz işlemlerinin hidroliz verimleri sırasıyla %72 ve %79'dur.

3.2.3. Katalizörlü Örneklerin Hazırlanması

Suda çözünmeyen katalizörler ile yapılan deneylerde kömür ve/veya kömür biyokütle karışımlarının kuru külsüz bazda ağırlıklarının (1g) %3'ü kadar metal içeren miktarda katalizör kömür (veya kömüt/biyokütle karışımına) eklendikten sonra karıştırılarak kullanılmıştır. Suda çözünen katalizörlerle yapılan deneylerde ise katalizör kömür ve biyokütle örneklerine ayrı ayrı %3 oranında metal içerecek şekilde impregnasyon yöntemi ile ilave edilerek hazırlanmıştır. İmpregnasyon işleminde %3 (w/w) oranında (0,3g) metal içeren 100 mL'lik katalizör çözeltileri kömür ve biyokütlenin 10 gramına (kbb) damla damla eklenmiş ve karışımlar 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra etüvde kurutulmuştur.

3.2.4. Gaz Analizleri

Gaz karışımının kalitatif ve kantitatif analizleri, iki kanallı bir termal elektrik iletkenlik detektörlü Varian-450 gaz kromatografi cihazı ile yapılmıştır. Hidrojen gazı Argon taşıyıcı gazının kullanıldığı kanalda, Varian Restek Molsieve 5A 1m×1/8" kolon ile analiz edilmiştir. H₂ gazı hariç diğer gazların analizi, He taşıyıcı gazının kullanıldığı diğer kanalda, Varian Restek Shincarbon 100/120 mesh

2m × 1/16"×1mm kolonda gerçekleştirilmiştir. Kolon fırın sıcaklık programı, 40°C'de 3 dk bekleme, 8 °C dk⁻¹ ile 230°C'ye yükselme ve bu sıcaklıkta 5 dk bekleme şeklinde toplam 32 dk sürede gerçekleştirilmiştir. Detektör sıcaklığı 230°C, filaman sıcaklığı ise 300°C'dir. Standart gaz karışımı Elite Gaz Teknolojileri İnş. Tur. San. Tic. Ltd. Şti.'den (İstanbul, Türkiye) temin edilmiştir ve içeriğinde 1,80±0,04 (%mol) asetilen, 4,0±0,1(%mol) etilen, 3,9±0,1 (%mol) etan, 4,9±0,1(%mol) metan, 16,0±0,3 (%mol) karbon monoksit, 22,0±0,4 (%mol) karbon dioksit ve 47,4±0,5 (%mol) hidrojen bulunmaktadır.

3.2.5. GC/MS Analizleri

Gazlaşma deneyleri sonrasında oluşan sıvı ürünler bir rezervuar kabında toplanarak hacimleri belirlenmiştir. Daha sonra bu sıvılar diklorometan çözücüsü ile ekstrakte edilmiş ve organik bileşen içeriğinin belirlenmesi amacıyla Thermo TR-5MS kapiler kolon (60m × 0,25 mm ID × 0,25 µm) kapiler kolonda, Thermo Finnigan GC-MS gaz kromatografisi-kütle spektrometresi cihazında analizleri gerçekleştirilmiştir. GC-MS sıcaklık programı: 40°C'de 5 dakika bekledikten sonra 280 °C'ye 5°C dk⁻¹ artışla yükselerek bu sıcaklıkta 10 dk bekleme şekilde oluşturulmuştur. Ürünlerin içerikleri NIST (National Institute of Standards and Technology) kütle spektral kütüphanesi ile belirlenmiştir.

3.2.6. FTIR Analizleri

Deney sonrası reaktörde kalan katılar kurutulmuş ve FTIR analizleri Thermo Scientific Nicolet IS10 FTIR Spectrometer cihazı ile 6400–4000 cm⁻¹ tarama aralığında ATR (attenuated total reflectance) tekniği ile yapılmıştır.

3.2.7. Deneysel Parametrelerin Yanıt Yüzey Yöntemi (Response Surface Methodology, RSM) ile Değerlendirilmesi

Kömür/biyokütle karışımlarının birlikte gazlaştırılmasında su akış hızını (mL dk-1), sıcaklık (°C) ve karışımların biyokütle oranını (%) bağımsız değişkenlerinin etkilerini değerlendirmek için 3 faktörlü ve 3 seviyeli bir Box-Behnken Dizayn (BBD) yöntemi kullanılmıştır. Bağımsız değişkenlerin gazlaştırmaya olan etkilerini belirlemek amacıyla proses çıktısı olarak (yanıt) karbon dönüşüm verimi (%), toplam gaz hacmi, hidrojen gazı hacmi, karbon dioksit hacmi, karbon monoksit hacmi ve metan hacmi kullanılmıştır. Bağımsız proses değişkenleri; sıcaklık için “A” (°C), su akış hızı için “B” (mL dk-1) ve kömür/biyokütle karışımlarının biyokütle oranı (%) için “C” şeklinde kodlanmıştır. Her bir faktörün düşük, orta ve yüksek seviyeleri sırasıyla -1, 0 ve +1 olarak kodlanmıştır. Bağımsız değişkenlerin deneysel aralık seviyeleri Çizelge 3.2' de verilmektedir. BBD ile belirlenen 15 deney rasgele bir sırada gerçekleştirilmiştir. Değişkenler ile cevap arasında matematiksel bir ilişki kurmak için aşağıdaki ikinci dereceden denklem kullanılmıştır.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^N \beta_i \times X_i + \sum_{i=1}^N \beta_{ii} \times X_i^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \beta_{ij} \times X_{ij}$$

Bu denklemde Y beklenen yanıt değeri, N değişkenlerin sayısı, X_i bağımsız değişken, β_0 sabit katsayı β_i , β_{ii} ve β_{ij} sırasıyla lineer, ikinci dereceden ve etkileşim katsayısı değerleridir. Çalışmada kullanılan materyaller Çan linyiti ve sorgumdur.

Çizelge 3.2. Box-Behnken Deneysel tasarımında kullanılan bağımsız değişkenlerin kodları, aralık ve seviye değerleri.

Değişkenler	Değişken kodu	Aralık ve seviye değerleri		
		-1	0	1
Sıcaklık (°C)	A	700	825	950
Akış hızı (mL dk ⁻¹)	B	0,3	1,1	2,0
Biyokütle oranı (%)	C	0	50	100



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

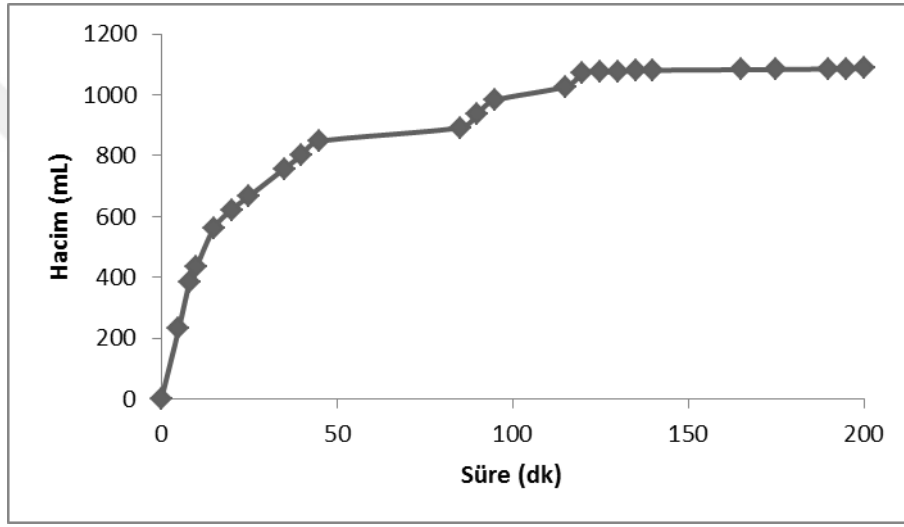
Kömür, kömür/biyokütle karışımları ve kömür/biyokütle hidrolizatlarının gazlaştırılması yoluyla yüksek verimle hidrojen eldesi amacıyla tez kapsamında yürütölmüş olan çalışmalar ana hatları ile aşağıdaki gibidir;

- Tek başına kömürün gazlaştırılması ile maksimum oranda hidrojen (ve minimum oranda karbondioksit) oluşumu için uygun deneysel koşullar (sıcaklık, katalizör, vb. parametrelerin) belirlenmiştir.
- Öğütölmüş katı biyokütle ve kömür karışımları birlikte gazlaştırılarak toplam gaz verimi ve yüksek hidrojen verimi için optimum koşullar belirlenmiş ve birlikte gazlaştırmanın sinerjik etkileri ortaya konmuştur.
- Sorgum ve kenaf bitkilerine hidroliz ön işlemi uygulanmış ve buradan elde edilen hidrolizatın gazlaşma ve hidrojen verimine etkisi incelenmiştir. Yüksek verimle hidrojen eldesi için biyokütle hidrolizatının mı yoksa katı biyokütlenin mi daha avantajlı olduğu ortaya konmuştur.
- Karbondioksit tecridi için CaO adsorbanı kullanılarak CO₂'nin adsorbsiyon yöntemiyle tecridi konusunda çalışma yapılmıştır.
- Birlikte gazlaştırma prosesinde deneysel parametrelerin proses çıktıları üzerindeki birleşik etkilerinin belirlenmesi amacıyla yanıt yüzey yöntemi kullanılarak istatistiksel değerlendirme çalışması yapılmıştır.

4.1. Kömürün Gazlaştırılması

4.1.1 Gazlaştırma Süresinin Belirlenmesi

Çalışmanın bu bölümünde gazlaştırma sürelerinin belirlenmesi amacıyla 1,0 g (kuru külsüz bazda, kkb) Çan kömürü, 700°C’de 200 dk süre ile gazlaştırılmış ve elde edilen gaz hacimlerinin zamana karşı değişimi izlenerek en uygun deney süresi belirlenmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Çan kömürünün gazlaştırılmasına ait zaman–toplam gaz oluşum grafiği (Proses koşulları: 700°C sıcaklık; 1,0 g (kkb) kömür; 0,5 mL dk⁻¹ su akış hızı).

Sonuçlardan da görüldüğü gibi ikinci saatin sonundan itibaren birim zamanda elde edilen gaz hacminde anlamlı bir farklılık gözlenmemiştir. Bu verilerden yola çıkarak gazlaştırma süresi olarak 2 saatin uygun olacağına karar verildi ve akabinde yapılan gazlaştırma deneylerde deney süreleri 2 saat olarak belirlendi.

4.1.2. Su Akış Hızının Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde, suyun gazlaştırma sistemine gönderilme hızının gazlaştırmaya etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 1,0 g (kbb) kömür bulunan reaktöre 0,3; 0,5; 1,0; 1,5 ve 2,0 mL dk⁻¹ hızla su gönderilerek gazlaştırma deneyleri yapılmış ve elde edilen gazların toplam hacimleri, toplam dönüşüm (TD), karbon dönüşüm verimi (KDV), hidrojen seçiciliği (HS) ve gaz kompozisyonları belirlenmiştir. Buradan elde edilen sonuçlar Şekil 4.2 ve Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Toplam dönüşüm, gazlaştırma prosesinde gaz veya sıvı ürünlere dönüşen hammaddenin (kömürün) yüzdesidir ve aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır;

$$TD = \frac{m_{hammade(kkb)} - m_{\text{çar}(kb)}}{m_{hammade(kkb)}} \times 100 \quad (E.1)$$

Burada m_h gazlaştırma deneylerinde kullanılan hammaddenin (kömürün) ağırlığı (kbb) ve m_{çar} gazlaştırma işlemi sonrasında reaktörde kalan kuru bazdaki katı artığın ağırlığıdır.

Karbon dönüşüm verimi (KDV) gazlaştırma sonrası gaz ürüne dönüştürülen karbonun mol yüzdesidir ve aşağıdaki formülden hesaplanmıştır;

$$KDV = \frac{n_{C_{gaz}(CO+CO_2+CH_4)}}{n_{C_{hammade}}} \times 100 \quad (E.2)$$

Burada n_{C_{gaz}}, gaz halindeki ürünlerdeki karbonun toplam mol sayısıdır ve n_{C_{hammade}} ise ham maddedeki karbonun mol sayısıdır. Hidrojen seçiciliği (HS) ise hidrojen gazının mol sayısının toplam oluşan gazın mol sayısına oranıdır ve aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır. H₂S’in mol sayısı kadmiyum asetat ile çöktürülen CdS’in ağırlığından yola çıkılarak hesaplanmıştır;

$$HS = \frac{mol\ H_2}{mol\ (H_2+CO_2+CO+CH_4+H_2S)} \times 100 \quad (E.3)$$

Tek başına kömürün su buharı ile gazlaştırılması sonucu oluşan gazlar H_2 , CO_2 , CO , CH_4 ve H_2S şeklindedir. Bununla birlikte, bütün akış hızlarında başlıca oluşan gazın hidrojen olduğu gözlenmiştir (%64–%73).

Gazlaştırıcı ajanın (suyun) sisteme gönderiliş hızı, gazlaşma proseslerinde optimum stokiometrik gazlaştırma koşulları sağlamanın yanı sıra aynı zamanda yüksek moleküllü uçucu bileşenler ile katran partiküllerinin gaz ürünlere dönüşümünü sağlayacak yeterli sürenin de sağlanması açısından önemlidir (Brar ve ark, 2012). Yapılan denemelerde en yüksek gaz hacmi $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızında elde edilirken (1251 mL) en düşük gaz hacmi $2,0 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızında elde edilmiştir (486 mL).

Akış hızı $0,3 \text{ mL dk}^{-1}$ dan $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ ya çıkarıldığında toplam gaz miktarında artış gözlemlenirken, $1,0 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızından itibaren, artan akış hızının oluşan toplam gaz hacimlerinde belirgin bir azalmaya sebep olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 4.1). Özellikle $1,5 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızından itibaren toplam gaz hacminde $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ ya göre yaklaşık 2,5 katlık (1251 mL'den 486 mL'ye) azalma olmuştur.

Çizelge 4.1. 700°C sabit sıcaklıkta Çan kömürünün farklı akış hızlarında gazlaştırılmasından elde edilen gazların toplam hacimleri ve ürün dağılımları (H_2S gazı CdS şeklinde çöktürülmüştür).

Akış (mL dk ⁻¹)	Toplam gaz (mL)	Gaz bileşimi				
		H_2 (mL)	CO (mL)	CH_4 (mL)	CO_2 (mL)	CdS (g)
0,3	1108±36	762±18	145±8	55±6	145±13	0,038±0,001
0,5	1251±26	832±11	166±6	58±4	195±10	0,042±0,001
1,0	1076±24	710±16	152±11	51±9	164±9	0,038±0,001
1,5	675±24	444±12	89±9	68±7	74±4	0,040±0,001
2,0	486±21	315±10	75±5	55±6	52±2	0,038±0,01

Hidrojen gazı açısından incelendiğinde en fazla hidrojen (832 mL) yine de $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızında yapılan deneylerden elde edilmiştir. Akış hızının $0,5$

mL'den daha fazla olması durumunda oluşan hidrojen gazının hacmi de ciddi oranda azalmıştır. Akış hızının 0,5mL'den 2,0 mL'ye artırılmasıyla birlikte hidrojen hacmi 832 mL'den 315 mL'ye ciddi oranda (%64) azalmıştır. Hidrojen gazı hacmindeki bu azalış, akış hızının artmasıyla birlikte su buharı ve kömür arasındaki etkileşimlerin azalmasının, hem genel gazlaşma reaksiyonları hem de su-gaz değişim reaksiyonu gibi hidrojen gazı oluşumunda etkili olan muhtemel reaksiyonlar için gerekli olan etkileşimlerinin azalması ile açıklanabilir. Sonuç olarak 700°C sıcaklıkta en yüksek hidrojen gazı verimi 0,5 mL dk⁻¹ akış hızında elde edilmiştir.

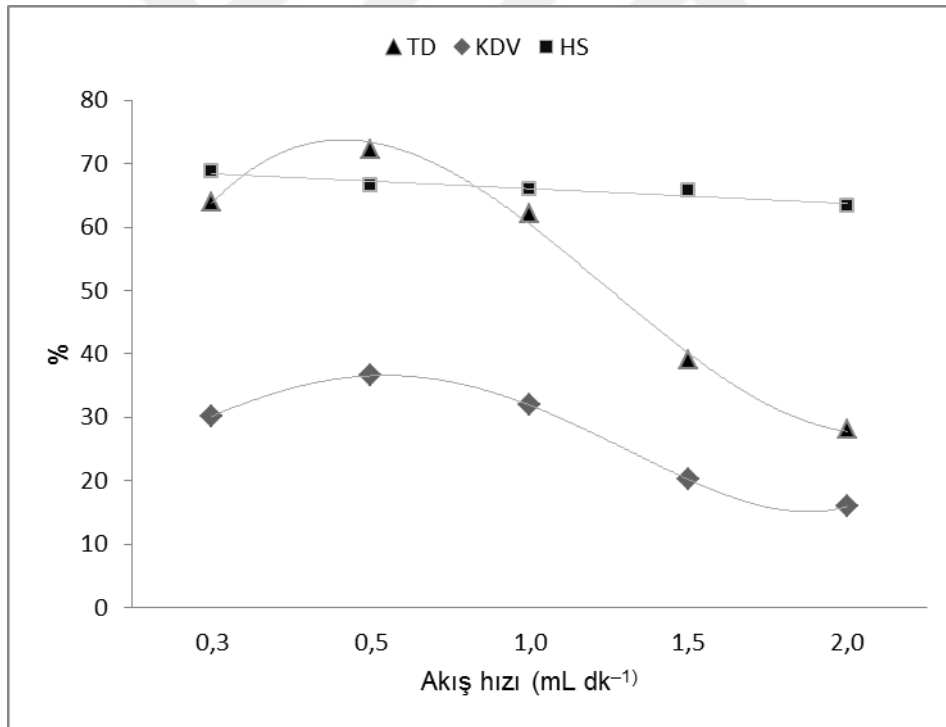
Farklı akış hızlarında yapılan deneylerde oluşan CO gazının % oranlarında belirgin bir değişiklik göstermezken (%13-%15), CO hacmi de artan akış hızı ile orantılı olarak azalmıştır. En fazla CO gazı (166 mL) 0,5 ml dk⁻¹ akış hızında yapılan deneyden elde edilirken en az CO gazı (75 mL) 2,0 mL dk⁻¹ akış hızında yapılan deneyden elde edilmiştir.

Gaz ürünlerdeki CO₂ oranları 0,3 mL dk⁻¹ ile 1,0 mL dk⁻¹ akış hızlarında yapılan deneylerde %14-%16 arasında gözlenmiştir. Ancak akış hızının 1,5 mL dk⁻¹'ya çıkarılması ile birlikte bu oran %11'e, 2,0 mL dk⁻¹ akış hızında ise %10'a kadar düşmektedir. Bu nedenle artan akış hızlarının toplam gaz hacminde meydana getirdiği azalmanın yanı sıra CO₂ oluşumunda da negatif etkisi olduğu söylenebilir. Karışımın CH₄ oranları 0,3 mL dk⁻¹ ile 1,0 mL dk⁻¹ akış hızları arasında bir fark gözlemlenmezken (%5), akış hızının 1,5 mL dk⁻¹'ya çıkarılması ile birlikte CH₄ oranının %10, 2,0 mL dk⁻¹ akış hızında ise %11 olduğu gözlemlenmiştir. Artan akış hızları gaz karışımlarının CH₄ oranlarını arttırmaktadır.

Farklı akış hızlarında yapılan gazlaştırma deneyleri sonrasında çöktürülen CdS 0,038-0,040 g arasındadır. Akış hızının çöken CdS miktarında anlamlı bir etkisine rastlanmamıştır. Bir başka ifade ile H₂S miktarı su akış hızından etkilenmemekte daha çok sıcaklığa bağlıdır.

Artan akış hızları su buharı ve kömürün birim zamanda etkileşme oranını azaltarak muhtemel gazlaşma reaksiyonlarının oluşumunu azaltmaktadır. Ayrıca

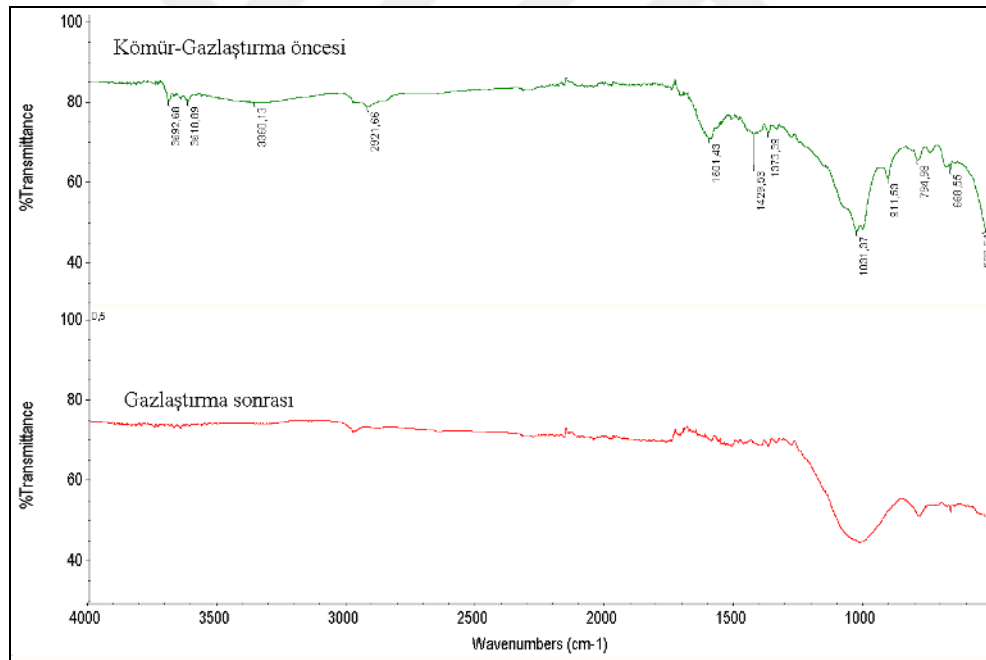
kömür içerisindeki uçucu bileşenlerin ve katran partiküllerin daha küçük molekül ağırlıklarındaki ürünlere dönüşmesi için yeterli reaksiyon süresinin sağlanmamış olması da üretilen ürün gazı miktarında azalmaya neden olmuştur. Benzer bir davranış gaz ürünlere dönüşen karbon yüzdesi (karbon dönüşüm verimi) değerleri incelendiğinde de gözlemlenmektedir (Şekil 2). Karbon dönüşüm verimi akış hızı $0,3 \text{ mL dk}^{-1}$ 'dan $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ 'ya çıkarıldığında %30'dan %37 ye yükselmiştir. Ancak bu noktadan sonra $1,5 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızında %20'ye $2,0 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızına ise %16'ya kadar düşmüştür. Bu durum artan akış hızının su buharı-kömür etkileşiminin azalması nedeni ile karbon dönüşüm reaksiyonların azaldığını ve toplam gaz hacmindeki azalmanın da azalan karbon dönüşüm reaksiyonlarına bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.2. 700°C sabit sıcaklıkta Çan kömürünün farklı akış hızlarında gazlaştırılmasına ait toplam dönüşüm (TD), karbon dönüşüm verimi (KDV) ve hidrojen seçiciliği (HS) sonuçları

Akış hızından en az etkilenen parametre hidrojen seçiciliği olmuştur. En yüksek hidrojen (%72) seçiciliği 0,5 ml dk⁻¹ akış hızında gözlenmiştir. Akış hızının dakikada 0,5 mL'den 1,0 mL'ye arttırılmasıyla birlikte hidrojen seçiciliği %72'den % 62'ye düşmüştür. Akış hızının daha da arttırılmasıyla birlikte hidrojen seçiciliği de hızlı bir şekilde azalma göstermiştir ve hidrojen seçiciliği 2,0 mL dk⁻¹ akış hızında %28'e kadar azalmıştır (Şekil 4.2).

Gazlaştırma deneylerinde önce orijinal kömürün ve gazlaştırma sonrası reaktörde kalan katının FT-IR spektrumları alınmıştır (Şekil 4.3). Orijinal kömürün (Çan) FT-IR spektrumunda yaklaşık 3696 cm⁻¹ ve 3411 cm⁻¹ dalga boylarında görülen pikler, fenolik bileşiklere bağlı olarak ortaya çıkan aromatik O-H gerilme pikleridir.

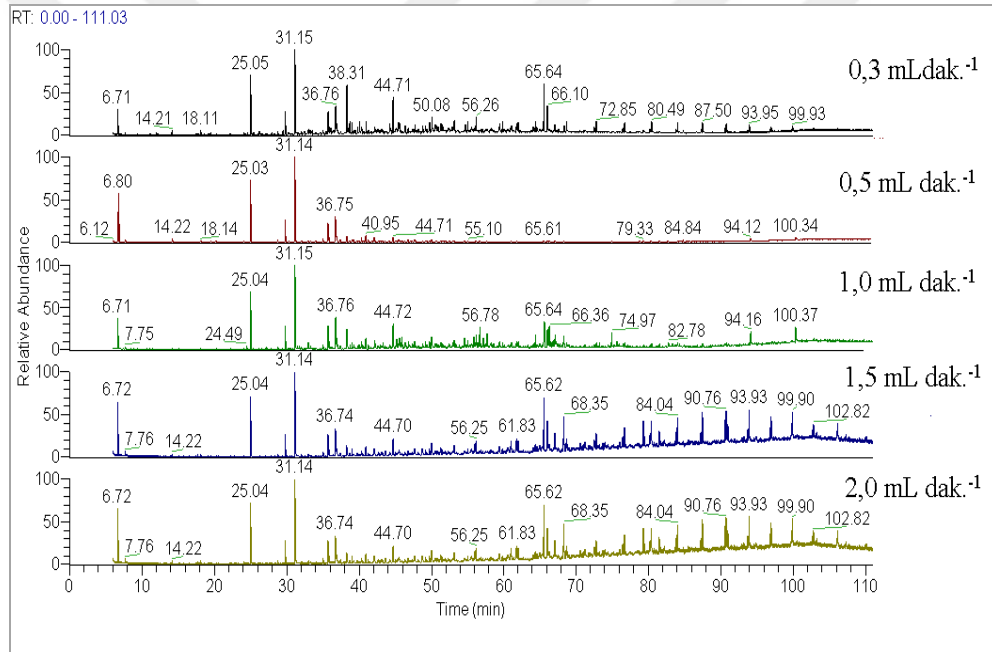


Şekil 4.3. Gazlaştırma deneylerinde önce orijinal kömürün (Çan) ve gazlaştırma sonrası reaktörde kalan katının FT-IR spektrumları (Proses koşulları: 0,5 mL dk⁻¹ su akış hızı ve 700°C gazlaştırma sıcaklığı).

Hidrokarbon türlerine bağlı olarak ortaya çıkan ve alifatik yapıyı gösteren C–H titreşim bandı ise 2922 cm^{-1} değerinde görülmektedir. 1601 cm^{-1} ve 1429 cm^{-1} piklerinin aromatik yapıdaki C=C ve C=O karbonil gerilmelerini ve aromatik N–H bağlarını gösterdiği bilinmektedir (Gagarin ve Gyl'maliev, 2007). Gazlaştırma sonrası numunenin FT–IR spektrumunda bu dalga boyunda herhangi bir pike rastlanmamıştır. 1035 cm^{-1} civarı piki Si–O–Al/Fe/Mg vb. gibi bağlara ait titreşimleri ve 1031 cm^{-1} piki ise alifatik O–H bağlarını göstermektedir. Gazlaştırma sonrası numunenin FT–IR spektrumunda bu bölgede yer alan piklerin genişlediği gözlemlenmiştir. Gazlaşma sonrası 1000 cm^{-1} civarı görülen bu geniş bandın Si–O–Si ve Al–O–Si asimetrik gerilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir (Abdullah ve ark, 2012). 911 cm^{-1} civarındaki pikin aromatik C–H bağlarına ait olduğu düşünülmektedir (Gagarin ve Gyl'maliev, 2007). Gazlaştırma sonrası numunenin FT–IR spektrumunda bu pike rastlanmamıştır. 794 cm^{-1} civarında görünen piklerin S=O bağlarına ait olduğu düşünülmektedir (Gagarin ve Gyl'maliev, 2007). Gazlaştırma öncesi ve sonrası numunenin FT–IR spektrumunda da bu piklerin varlığı gözlemlenmiştir. Bu durum gazlaşma sonrasında külün yapısında kalan inorganik sülfatların değişime uğramadığı ve S=O bağlarından kaynaklandığı düşünülmüştür.

700°C sıcaklık ve farklı akış hızında yapılan gazlaştırma deneylerinden sonra sıvı fazın diklormetanla ekstraksiyonu yapılarak GC/MS analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.4). Çeşitli kömür dönüşüm prosesleri sonucunda ele edilen çeşitli sıvı ürünler yüksek konsantrasyonlarda fenol, naftalin, fenantren, piren, bifenil, BTX (benzen, tolüen, ksilen) ve bunların türevlerini içermektedir. Genel olarak gazlaştırma sonrası toplanan sıvı içeriğinde fenol türevleri, naftalin ve alifatik hidrokarbonlara rastlanmıştır. Gazlaştırma sonrası sıvılarda tüm akış hızları için ortak olarak alifatik hidrokarbonlara görece yüksek konsantrasyonda fenol (25 dk), o-krezol (29 dk), p-krezol (31 dk), 4-etil fenol (36 dk), ksilenol (35 dk) aromatik bileşikler gözlemlenmektedir. $0,5\text{ mL dk}^{-1}$ akış hızında toplanan sıvı örneği hariç diğer tüm sıvılarda, fenolik bileşenlere nazaran daha düşük

konsantrasyonda naftalin türevlerine rastlanmıştır (naftalin 38,3 dk; 2-metil naftalin 44 dk). 0,3 mL dk⁻¹ akışta yapılan gazlaştırma sonrası sıvıda gözlenen alifatik hidrokarbonlara dotriakontan (C₃₂H₆₆) (72 dk), dokosan (C₂₂H₄₆) (80 dk), nonakosan (C₂₉H₆₀, 87 dk); akış hızı 0,5 mL dk⁻¹ ya çıkarıldığında rastlanmamıştır. Akış hızının artması ile birlikte sıvı içeriğindeki ürün çeşitliliğinin tekrardan arttığı gözlemlenmiştir. 1,0 mL dk⁻¹ akış hızından itibaren sıvı ürün bileşiminde dotriakontan (C₃₂H₆₆) (72 dk), dokosan (C₂₂H₄₆) (80 dk), nonakosan (C₂₉H₆₀, 87 dk) gibi uzun zincirli alifatik hidrokarbonlara rastlanmaktadır.



Şekil 4.4. 700°C sabit sıcaklık ve farklı akış hızında yapılan kömür gazlaştırma (Çan) deneyleri sonrasında rezervuar kabında toplanan sıvıların GC/MS analizleri sonuçları.

Bu bileşenlerin sıvı ürün içeriğindeki görece miktarlarının akış hızı arttıkça arttığı gözlemlenmektedir. Sonuç olarak en yüksek gazlaşma veriminin elde edildiği 0,5 mL dk⁻¹ akış hızında, gazlaşma sonrası sıvıdaki ürünler yalnızca fenolik bileşenlerden ibarettir. Gazlaşmanın daha düşük olduğu diğer akış

hızlarında ürün çeşitliliğinin fazla olması kömürün gazlaştırıcı ajanla olan temasının yetersizliği, dolayısı ile gazlaşabilen ürün miktarının azalarak sıvı üründe daha fazla bileşene rastlanmasına sebep olmuştur.

4.1.3. Sıcaklığın Gazlaştırmaya Etkisi

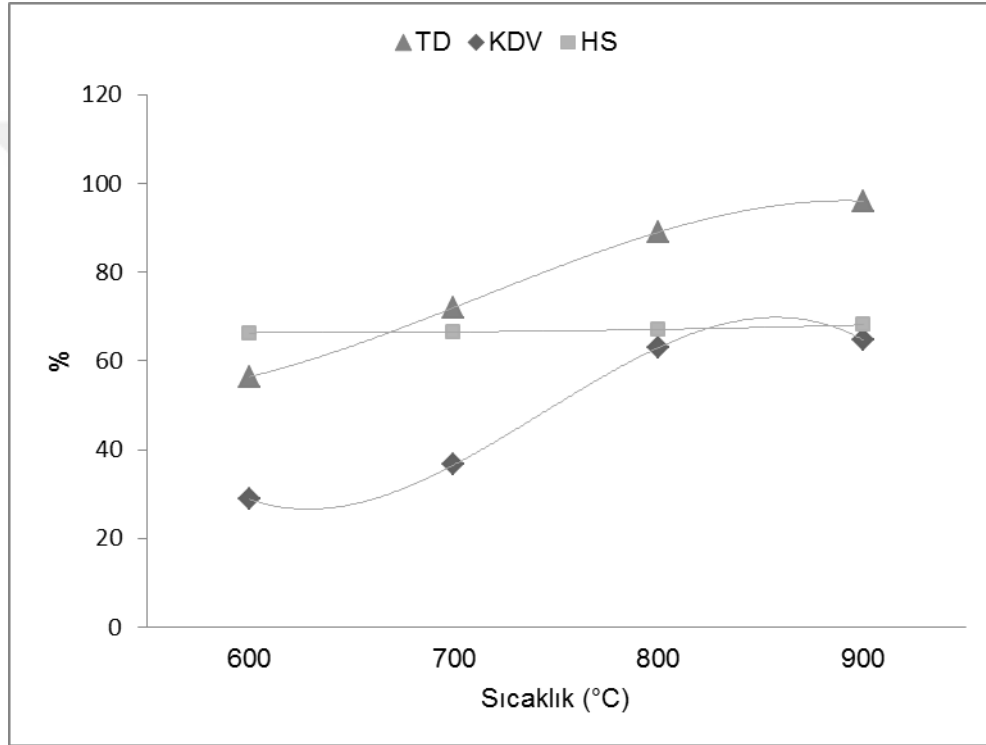
Çalışmanın bu kısmında Çan kömürü 0,5 mL dk⁻¹ akış hızında, 700°C, 800°C ve 900°C sıcaklıklarda gazlaştırılarak sıcaklığın gazlaştırmaya olan etkisi incelenmiştir. Sıcaklık, reaksiyonların termodinamik davranışları ve ekzotermik ve endotermik reaksiyonlar arasındaki denge nedeniyle gaz halindeki karışımın oranlarını ve gazlaşma verimini etkileyen en önemli parametreden biridir. Kömürün farklı sıcaklıklarda gazlaştırılması sonucunda oluşan toplam gaz hacimleri, karışımdaki gazların hacimleri ve çöktürülen CdS miktarları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Çan kömürünün farklı sıcaklıklarda gazlaştırılmasından elde edilen gazların hacimleri ve çöken CdS miktarları (0,5 mL dk⁻¹ su akış hızı).

Sıcaklık (°C)	Toplam Gaz (mL)	Gaz bileşimi				
		H ₂ (mL)	CO (mL)	CH ₄ (mL)	CO ₂ (mL)	CdS (g)
600	980±23	650±16	123±8	17±3	190±11	0,029±0,001
700	1251±26	832±11	166±6	58±6	195±10	0,042±0,001
800	2196±56	1471±39	277±15	77±6	369±12	0,049±0,001
900	2324±46	1583±41	328±21	67±4	346±20	0,048±0,001

Gazlaşma sıcaklığının 600°C'den 900°C'ye artışı ile birlikte toplam gaz hacminde oldukça belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte gaz karışımının bileşenleri aynı kalmakla birlikte (H₂, CO, CH₄, CO₂ ve H₂S) ana ürün her sıcaklıkta hidrojendir (%66–%68). Sıcaklık artışının karbon dönüşüm reaksiyonlarını hızlandırarak gazlaşma verimini arttırması beklenen bir durumdur. Farklı sıcaklıklarda yapılan gazlaştırma deneylerinde en yüksek karbon dönüşümü (%65) ve en yüksek toplam gaz hacmine 900°C de ulaşılmıştır.

Şekil 4.5'te sıcaklığın 600°C'den 700°C'ye çıkarılmasıyla karbon dönüşüm verimi yaklaşık %12'lik artış gösterirken 700°C–800°C sıcaklık aralığında %26' ya kadar çıkmıştır. Karbon dönüşüm veriminin en fazla arttığı sıcaklık 700°C–800°C'dir. Bu sonuçlar gazlaşma reaksiyonlarının etkin olduğu sıcaklıkların 700°C'nin üzerinde olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.5. Sıcaklığın toplam dönüşüm (TD), karbon dönüşüm verimi (KDV), ve hidrojen seçiciliğine (HS) etkisi (0,5 mL dk⁻¹ su akış hızı).

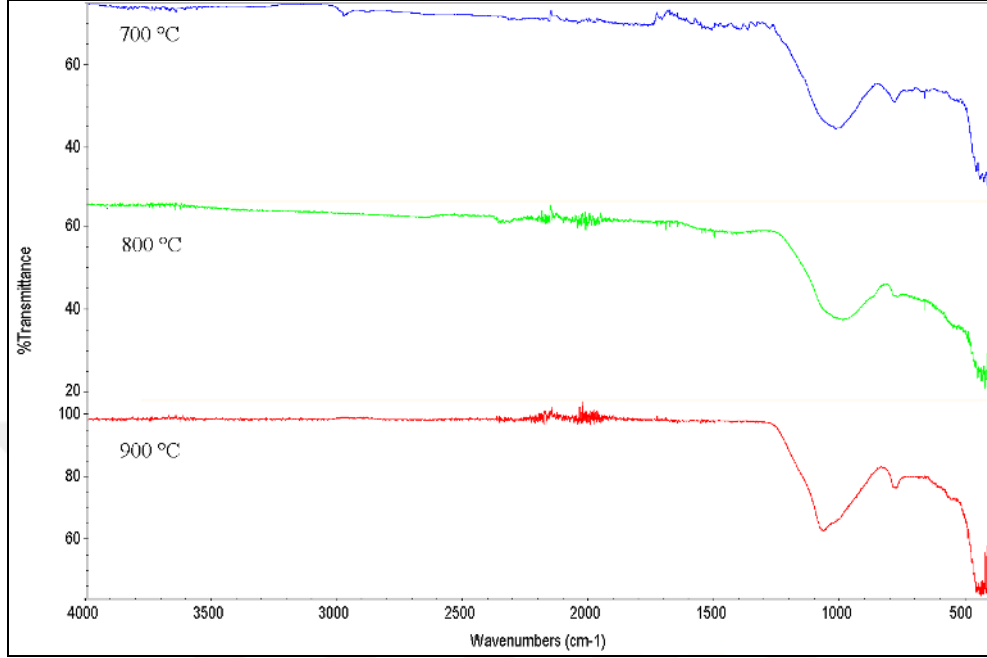
Yapılan bazı çalışmalarda gazlaştırma sonucu elde edilen gaz karışımında hidrojen gazı oranının artmasında oldukça önemli etkisi olan su–gaz değişim reaksiyonunun 800–850°C sıcaklık aralığında etkin olduğu bildirilmiştir (Velez ve ark., 2009). 800–900°C arasında gaz karışımının hidrojen oranının artması ve prosesin hidrojen seçiciliğin artması olasıdır. Bu reaksiyon aynı zamanda CO₂ oluşumunda da etkilidir ve 800–850°C sıcaklık aralığında maksimum CO₂

oluşturmaktadır. Fakat 850°C sıcaklıkta etkili olan bir diğer reaksiyon olan Boudard reaksiyonunda, gazlaşma esnasında oluşan CO₂ kömür karbonu ile reaksiyona girerek CO oluşumuna neden olur ve bu da ortamdaki CO₂ miktarının azalması ile birlikte karışımdaki CO oranını arttırır. 900°C’de yapılan gazlaştırmada gaz karışımında gözlenen CO ve CO₂ miktarlarındaki değişimler bu durumla bağdaştırılabilir. Sıcaklık artışı aynı zamanda metan dönüşümüne ait endotermik iki reaksiyon olan kuru reformlama (CO₂ ile) ve metan buhar reformlama reaksiyonlarını desteklediğinden sıcaklık artışıyla beraber karışımın CH₄ içeriğinde belirgin bir azalma gözlemlenmiştir.

700°C ve 900°C sıcaklıklarda yapılan deneylerden elde edilen CdS miktarı sırasıyla 0,042 g ve 0,048 g şeklindedir. Bu sonuçlar, alifatik C–S bağları, tiyofenler ve diğer S içeren organik sülfür bileşiklerinin kükürt bileşenlerin gazlaştırma ortamında nispeten kolay bir şekilde ayrılmasıyla yapıda H₂S şeklinde uzaklaştırılabilen kükürdün tamamının 700°C’de uzaklaşmış olduğunu göstermektedir. Bu nedenle sıcaklık 700°C’den 900°C’ye yükseldiğinde oluşan CdS miktarlarında anlamlı bir fark gözlemlenmemiştir.

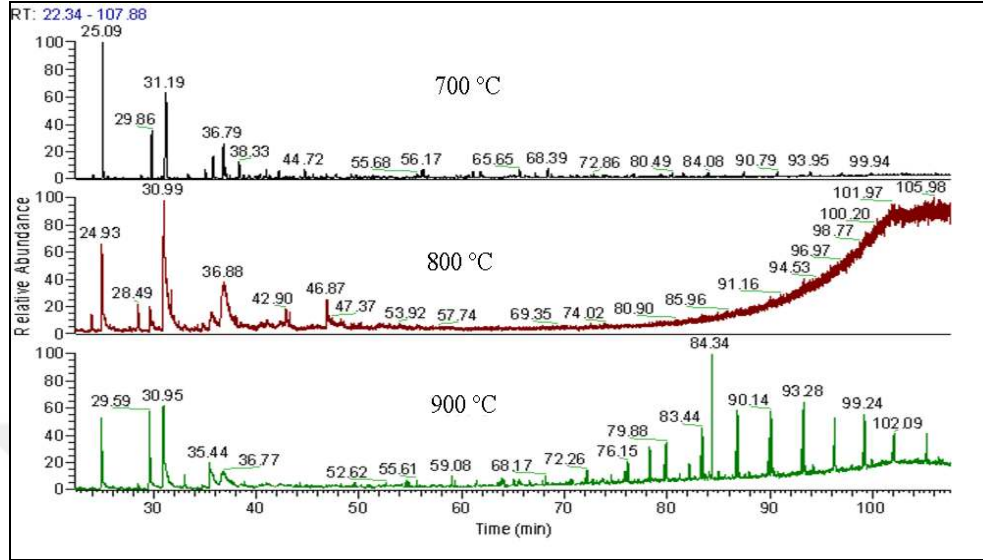
Bu sonuçlardan yola çıkarak Çan kömürünün tek başına gazlaştırmasında akış hızının 0,5 mL dk⁻¹ olduğu koşullarda maksimum gazlaştırma verimi ve hidrojen veriminin alınacağı sıcaklık 900°C olarak belirlenmiştir.

Farklı sıcaklıklarda yapılan gazlaştırmalar sonrasında reaktörde kalan katı atığın FT–IR spektrumları Şekil 4.6’da karşılaştırılmıştır. Spektrumlar arasında belirgin bir farka rastlanmamıştır.



Şekil 4.6. Farklı sıcaklıklarda yapılan kömür (Çan) gazlaştırma deneyleri sonrasında kalan katı artıklarının FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması (0,5 mL dk⁻¹ su akış hızı).

Farklı sıcaklıklarda Çan kömürü ile yapılan gazlaştırma deneylerinden sonra sıvıların GC/MS analizleri sonuçları Şekil 4.7’de verilmiştir. 700°C ve 800°C sıcaklıklar arasında ürün bileşiminde belirgin bir fark gözlenmezken sıcaklığın 900°C ye çıkarılması ile birlikte sıvı ürün bileşiminin çeşitliliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Sıvı bileşimlerinde, tüm sıcaklıklar için ortak olarak fenolik bileşenler yer almaktadır; fenol (25 dk, 24 dk), 2-metil fenol (29 dk), o-krezol (29 dk), p-krezol (31 dk) 3-metilfenol (30 dk), 4-etilfenol (36 dk). Sıcaklığın 900°C ye çıkarılması ile birlikte sıvı üründe fenol türevi bileşenlerin yanı sıra uzun zincirli hidrokarbonlar ve büyük molekül ağırlıklı aromatik bileşiklere rastlanmıştır.



Şekil 4.7. Farklı sıcaklıklarda yapılan kömür (Çan) gazlaştırma deneylerinden elde edilen sıvıların GC/MS analizi sonuçları.

4.1.4. Katalizörlerin Gazlaştırmaya Etkisi

Katalitik kömür gazlaştırma düşük sıcaklıklarda yüksek karbon dönüşümleri ve kok kömürü aglomerasyonunun engellenmesi ve katran oluşumunun azaltılması gibi bazı avantajlara sahiptir. Yapılan çalışmalar kömür gazlaştırma yolu ile özellikle hidrojen üretiminde en etkin olan katalizörlerin alkali ve toprak alkali metallerinin oksitleri ve klorürleri olduğu bildirilmiştir (Lee ve Kim, 1995). Çalışmanın bu bölümünde farklı katalizörlerin gazlaştırma verimi üzerine etkisinin incelenmesi amacıyla, alkali sodyum ve potasyum tuzları, Na_2CO_3 , NaCl , NaOH , KOH , K_2CO_3 ve bunların yanı sıra, Fe_2O_3 , NiCl_2 , CaNO_3 bileşikleri katalizör olarak kullanılmıştır.

4.1.4.1. Katalizör Miktarının Gazlaştırmaya Etkisi

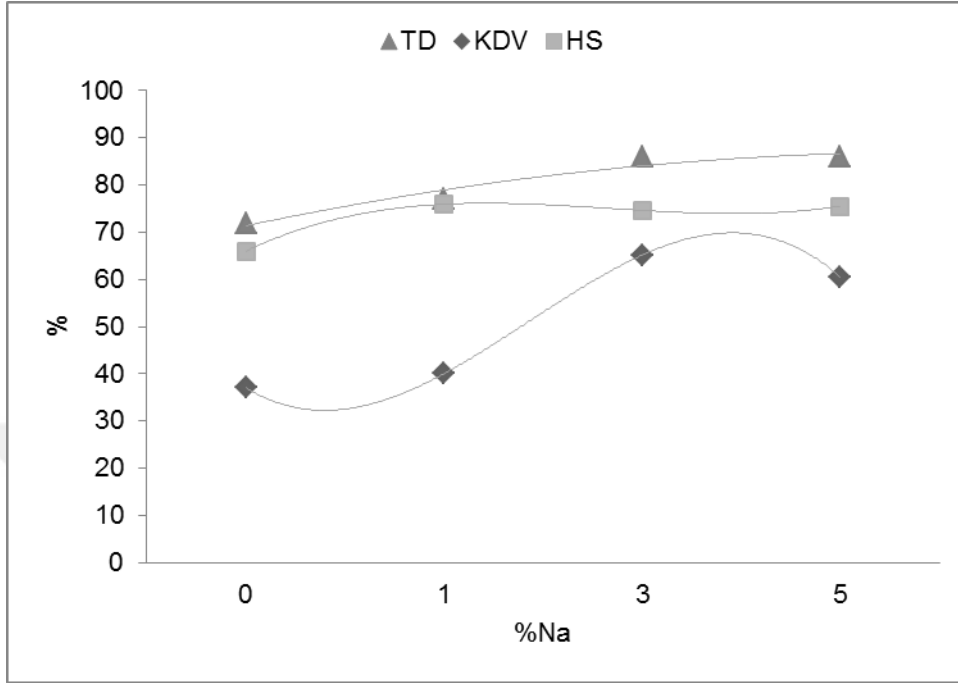
Öncelikli olarak katalizör miktarının gazlaştırma verimine etkisi araştırıldı. Bunun için Na_2CO_3 katalizörünün farklı miktarları ile 700°C sıcaklıkta Çan kömürü gazlaştırılarak katalizör miktarının gazlaştırma performansı üzerine etkisi

incelenmiştir. Oluşan toplam gaz hacimleri, toplam dönüşüm, karbon dönüşüm verimi ve hidrojen seçiciliği açısından değerlendirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.3 ve Şekil 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Çan kömürünün farklı oranlarda Na içeren Na_2CO_3 katalizörü varlığında gazlaştırılmasına ait sonuçlar (Proses koşulları: 700°C sıcaklık; $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ su akış hızı)

% Na	Toplam Gaz Hacmi (mL)	Gaz bileşimi (mL)			
		H_2	CO	CH_4	CO_2
0	1251±26	832±11	166±6	58±6	195±10
1	1935±90	1447±35	74±7	166±11	219±12
3	2939±79	2195±42	185±19	68±8	494±21
5	2833±51	2139±30	176±14	62±6	456±26

Katalizör kullanılmadığı zaman elde edilen toplam gaz miktarı 1251 mL iken %1 Na içerecek şekilde Na_2CO_3 katalizörü kullanımı ile birlikte toplam gaz hacmi 1935 mL’ye kadar artmıştır. Buna bağlı olarak hidrojen miktarı 832 mL’den 1447 mL’ye kadar artmıştır. %3 Na içeren katalizör kullanıldığında ise en yüksek toplam gaz (2939 mL) ve hidrojen (2195 mL) elde edilmiştir (Çizelge 4.3). Katalizör miktarının daha fazla arttırılması hem toplam gaz hem de hidrojen oluşumu açısından artışa neden olmamıştır.



Şekil 4.8. Çan kömürünün farklı oranlarda Na içeren Na_2CO_3 katalizörü varlığında gazlaştırılmasına ait toplam dönüşüm (TD), karbon dönüşüm verimi (KDV) ve hidrojen seçiciliğine (HS) ait sonuçlar (Proses koşulları: 700°C sıcaklık; $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ su akış hızı).

Karışım içindeki %Na oranı %1'den %3'e çıkarıldığında karbon dönüşüm verimi %40 dan % 65'e yükselirken gaz hacminde yaklaşık 1000 mL'lik bir artış meydana gelmiştir. %3 ve %5 Na oranlarında ise toplam gaz hacimleri açısından belirgin bir fark gözlemlenmemekle birlikte karbon dönüşüm verimi %5 Na içeren kömür örneği için %61 olarak belirlenmiştir. En yüksek karbon dönüşüm verimi ve toplam gaz hacmi %3 Na içeren gazlaştırılma deneylerinden elde edilmiştir. Gaz ürünler bileşimlerinde artan Na oranları ile birlikte çok belirgin değişimler gözlemlenmemekle birlikte gaz karışımlarındaki CO , CO_2 ve CH_4 gazlarının miktarları toplam gaz hacimlerindeki değişimlerle paralel değişimler göstermiştir. Farklı katalizör miktarları hidrojen seçiciliği üzerinde anlamlı bir etki yaratmazken, toplam gaz hacimleri dikkate alındığında en yüksek hidrojen gazı %3 Na içeren

kömür örneğinin gazlaştırılmasından elde edilmiştir. Bu nedenle Na_2CO_3 katalizörü ile yapılan deney sonuçları temel alınarak, diğer katalizörlerin kömür ile %3 oranında karıştırılmasına karar verilmiştir.

4.1.4.2. Farklı Kat alizörlerin Gazlaştırmaya Etkisi

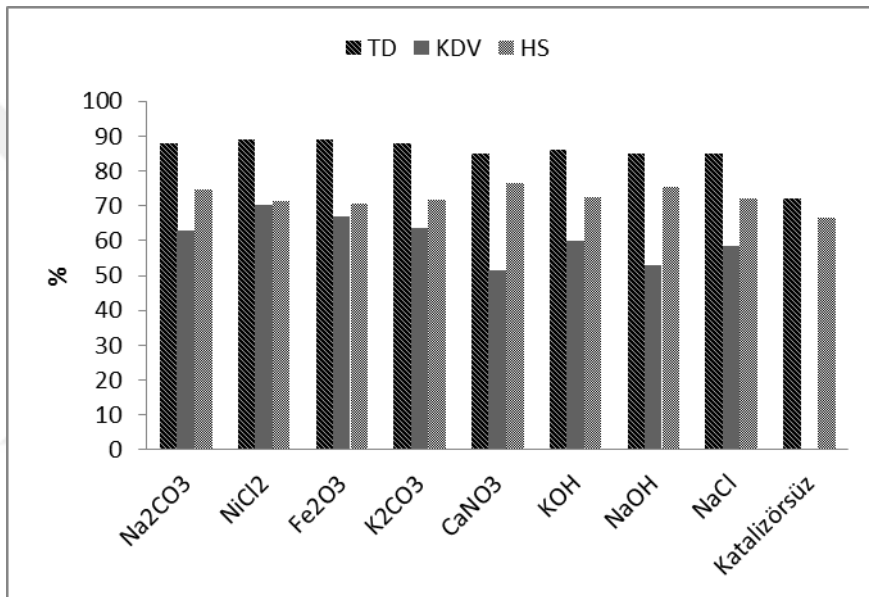
Çeşitli katalizörler eşliğinde yapılan gazlaştırma deneylerine ait toplam gaz hacimleri ve gazların bileşimleri Çizelge 4.4'te, karbon dönüşüm verimleri ve hidrojen gazı seçicilikleri de Şekil 4.9'da verilmektedir.

Çizelge 4.4. Farklı katalizörlerle yapılan kömür (Çan) gazlaştırma deneylerinden elde edilen gazların hacimleri ve CdS miktarları (Proses koşulları: 700°C sıcaklık; $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ su akış hızı).

Katalizör	Toplam Gaz (mL)	Gaz bileşimi				
		$\text{H}_2(\text{mL})$	$\text{CO}(\text{mL})$	$\text{CH}_4(\text{mL})$	$\text{CO}_2(\text{mL})$	CdS (g)
Na_2CO_3	2939±79	2195±42	185±19	68±8	494±21	0,047±0,001
NiCl_2	2775±9	1979±36	483±10	50±4	272±13	0,041±0,001
Fe_2O_3	2613±10	1845±9	319±6	68±3	381±21	0,040±0,001
K_2CO_3	2564±49	1836±29	233±5	100±5	395±11	0,047±0,001
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	2505±18	1919±11	108±3	65±2	416±13	0,042±0,001
KOH	2470±42	1786±29	237±6	109±5	341±10	0,048±0,001
NaOH	2447±38	1840±	137±3	59±3	411±11	0,047±0,002
NaCl	2419±46	1747±	269±7	77±4	324±9	0,047±0,001
–	1251±36	832±21	166±8	58±6	195±10	0,042±0,001

En yüksek toplam gaz ve hidrojen verimleri Na_2CO_3 (2939 mL, %74,7 H_2), NiCl_2 (2775 mL; %71,3 H_2) ve Fe_2O_3 (2650 mL ; % 71,4 H_2) katalizörleri varlığında elde edilmiştir. Na_2CO_3 ile yapılan deneylerde elde edilen gaz hacmi en yüksek iken, karbon dönüşüm verimi %63 ve hidrojen seçiciliği %75 olmuştur. Sodyum gibi alkali metaller, çar oluşumunda yer alan geri dönüşüm (retrogressive)

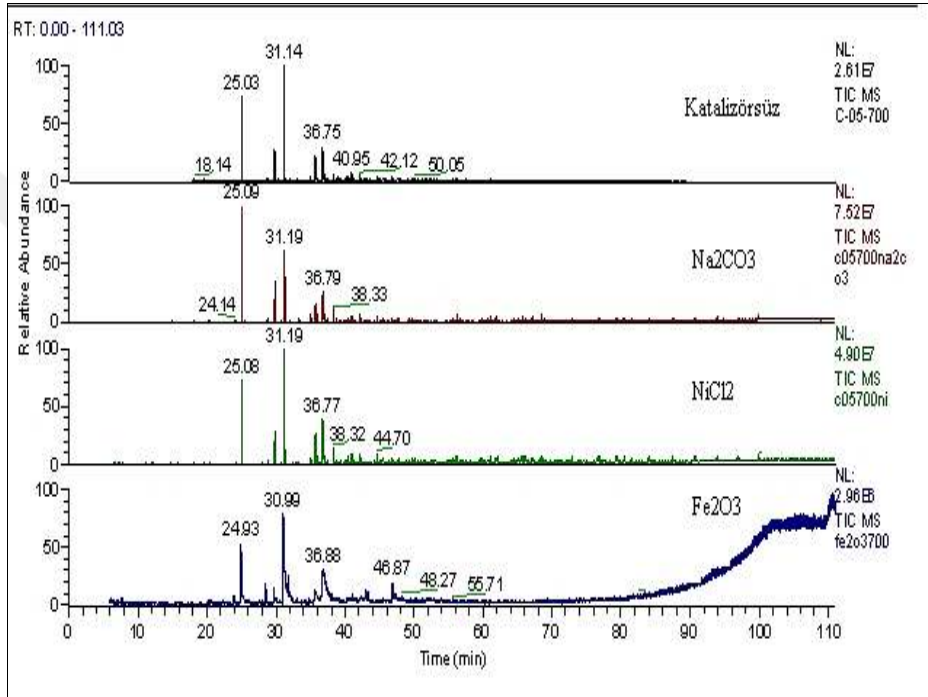
tepkimleri ve yüksek molekül ağırlıklı uçucu hidrokarbonların oluşumunu engelleyerek bu ürünlerin düşük molekül ağırlıklı gazlaşma ürünlerine dönüşümünü sağlamaktadır. Bu durum gazlaşma verimine pozitif etki sağlamaktadır. (Li ve Kim, 2005; Xu ve ark, 2009; Lu ve ark. 2015). Bu sebeple Na_2CO_3 katalizörü varlığında katalizör kullanılmayan koşullarda elde edilen 1879 mL'lik hacim Na_2CO_3 varlığında 2939 mL'ye yükselmiştir.



Şekil 4.9. Farklı katalizörlerin toplam dönüşüm (TD), karbon dönüşüm verimi (KDV) ve hidrojen seçiliğine (HS) etkisi (Proses koşulları: 700°C sıcaklık; 0,5 mL dk⁻¹ su akış hızı).

Buhar reformlama ve kuru reformlama reaksiyonları üzerinde etkisi bilinen VIII grup metallerinden nikel, endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. 700°C ve üzerindeki sıcaklıklarda gazlaştırma sonucu elde edilen gaz içeriğinin CO ve H₂ yönünden zengin olmasını sağlamaktadır. NiCl_2 ile yapılan deney sonuçlarında, toplam gaz miktarında katalizör kullanılmadan yapılan gazlaştırmaya göre gözle görülür bir artış sağlanmış, karışımdaki H₂ oranı %3 azalırken CO oranı %9,8 den %17,4 e yükselmiştir.

Farklı katalizörlerle yapılan gazlaştırma deneyleri sonrası toplanan sıvıların GC/MS analizleri sonuçları Şekil 4.10'da verilmektedir. Katalitik gazlaştırma tepkimelerinden sonra oluşan sıvı ürünlerin içerikleri incelendiğinde fenol ve türevlerinin başlıca bileşen olduğu görülmektedir.



Şekil 4.10. Farklı katalizörler kullanılarak yapılan kömür (Çan) gazlaştırma deneylerinden sonra toplanan sıvıların GC/MS analizleri (Proses koşulları: 700°C sıcaklık; 0,5 mL dk⁻¹ su akış hızı)

Na₂CO₃, NiCl₂ ve Fe₂O₃ katalizörleri kullanılarak farklı sıcaklıklarda kömür gazlaştırma deneyleri gerçekleştirilerek sıcaklığın gaz ürün dağılımına etkileri araştırıldı. 700, 800 ve 900°C sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda elde edilen gazların toplam hacimleri ve gaz bileşimleri Çizelge 4.5'de verilmiştir. Gazlaşma reaksiyonlarının endotermik doğası gereği, sıcaklık artışı, tüm katalitik deneylerde toplam gaz hacminde artışa neden olmuştur. 600°C sıcaklıkta yapılan gazlaştırma deneylerinde toplam gaz hacmi 1155–1363 mL arasındadır. Sıcaklığın

700°C'ye çıkarılmasıyla birlikte toplam gaz hacmi de iki kat (2613–2839 mL) artmıştır. Benzer durum hidrojen oluşumunda da gözlenmektedir. 600°C sıcaklıkta yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen hidrojen miktarı 903–1051 mL aralığında iken 700°C sıcaklıkta yapılan deneylerde iki kat daha fazla (1845–2121 mL aralığında) hidrojen elde edilmiştir. Genel olarak sıcaklık artışı ile birlikte hem CO hem de CO₂ değerleri sıcaklık artışı ile birlikte artış göstermiştir (Çizelge 4.6). CH₄ oluşumunda ise tam tersi sonuçlar gözlenmiştir. Sıcaklığın artırılmasıyla birlikte CH₄ değeri de azalmıştır. Bütün katalizörler için en yüksek gaz hacminin elde edildiği gazlaştırma sıcaklığı 900°C'dir. Yüksek sıcaklıkta (900°C) yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar incelendiğinde farklı katalizör kullanılmasına rağmen toplam gaz ve hidrojen hacimleri arasında çok ciddi farklılık gözlenmemiştir. Bu sıcaklıkta Na₂CO₃, NiCl₂ ve Fe₂O₃ katalizörleri ile yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen toplam gaz hacimleri sırasıyla 3033 (2296 mL H₂), 3073 (2108 mL H₂) ve 2956 (2155 mL H₂) mL'dir. CO sonuçları incelendiğinde ise çok farklı sonuçlar gözlenmiştir. Kullanılan katalizör çeşidi ile birlikte CO değerleri de farklılık göstermiştir. 900°C sıcaklıkta yapılan kömür gazlaştırma deneylerinde en az CO (182 mL) Na₂CO₃'ün katalizör olarak kullanıldığı deneylerden elde edilirken en fazla CO (516 mL) NiCl₂'ün kullanıldığı deneylerden elde edilmiştir. Fe₂O₃ ile yapılan deneyde ise 378 mL CO gazı elde edilmiştir (Çizelge 4.5). Katalizör çeşidine bağlı olarak farklılık gösteren diğer sonuç CO₂ oluşumu ile ilgilidir. En fazla CO₂ (510 mL) Na₂CO₃'ün kullanıldığı deneylerden elde edilirken en az CO₂ (378 mL) Fe₂O₃ katalizörünün kullanıldığı deneylerden elde edilmiştir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. Na_2CO_3 , NiCl_2 ve Fe_2O_3 katalizörleri kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan kömür (Çan) gazlaştırma deneylerinden elde edilen gazların ürün dağılımları ($0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ su akış hızı).

Sıcaklık (°C)	Toplam gaz (mL)			Gaz bileşimi (mL)											
				H_2						CO			CH_4		
	Na_2CO_3	NiCl_2	Fe_2O_3	Na_2CO_3	NiCl_2	Fe_2O_3	Na_2CO_3	NiCl_2	Fe_2O_3	Na_2CO_3	NiCl_2	Fe_2O_3	Na_2CO_3	NiCl_2	Fe_2O_3
600	1155±7	1363±36	1286±23	903±16	1051±22	941±14	69±9	79±6	90±11	114±11	71±8	80±9	139±14	164±17	177±11
700	2839±79	2755±41	2613±10	2121±42	1964±36	1845±31	177±19	479±23	319±18	67±8	50±6	68±9	477±21	270±13	381±21
800	2871±38	2963±49	2700±19	2214±25	2068±26	1863±23	161±14	439±27	351±22	49±7	56±6	86±9	462±23	367±21	400±24
900	3033±56	3073±92	2956±23	2296±33	2108±28	2155±36	182±18	516±22	378±13	49±6	58±9	53±6	510±21	409±13	378±11

4.2. Kömürün Biyokütle İle Birlikte Gazlaştırılması

Çalışmanın bu kısmında öğütülmüş katı sorgum bitkisi ile Çan kömürü birlikte gazlaştırılarak kömür/biyokütle karışımlarının hidrojen eldesi konusunda sinerjik etkisi araştırılmıştır.

4.2.1. Biyokütle Oranının Birlikte Gazlaştırmaya Etkisi

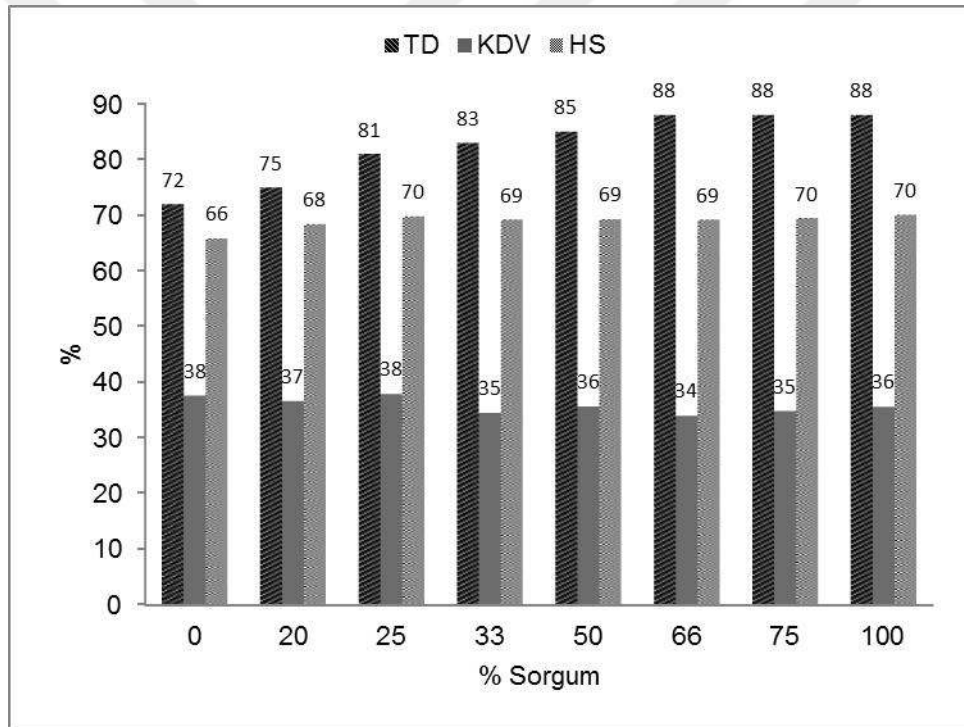
Biyokütle (sorgum) ve Çan kömürü, 0,5 mL dk⁻¹ su akış hızında, 700 °C sıcaklıkta, farklı oranlarda sorgum içerecek şekilde karıştırılarak birlikte gazlaştırılmıştır. Farklı biyokütle oranlarının birlikte gazlaştırmaya etkisi, toplam gaz hacimleri, gaz ürün dağılımları ve gazlaştırma sonrası toplanan sıvıların ürün içerikleri açısından değerlendirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.6 ve Şekil 4.11’de verilmiştir. Toplam gaz hacimleri ve gaz bileşimleri incelendiğinde en yüksek toplam gaz hacmi ve hidrojen gazının %25 biyokütle içeren kömür/biyokütle karışımlarının gazlaştırılması sonucu elde edildiği görülmektedir (Çizelge 4.7). Biyokütlenin uçucu bileşen içeriği kömürünkenden fazladır. Biyokütlenin yüksek reaktivitesinin bir sonucu olarak, gazlaşan maddedeki uçucu bileşenler hızla serbest radikallere dönüşür. Bu radikaller ayrışma, oksidasyon ve gazlaşma reaksiyonlarının hızlarını artırır. Bu nedenle kömür/biyokütle karışımında biyokütle oranının artışı, karbon dönüşüm reaksiyonlarının artmasına ve daha fazla gaz ürün oluşumuna neden olur. Bununla birlikte bu artışın kömür biyokütle oranı %25 oluncaya dek geçerli olduğu, fakat biyokütlenin karışımdaki oranı bu bileşimin üzerine çıktığında toplam gaz miktarının azaldığı görülmektedir (Çizelge 4.6). Biyokütle kömüre kıyasla daha düşük sabit karbon içerirken oksijen içeriği daha fazladır. Karışımın biyokütle içeriği arttıkça, biyokütlenin düşük sabit karbon içeriğine bağlı olarak, gazlaşan karışımdaki toplam karbon miktarı azalmakta ve dolayısı ile gazlaşan karbon miktarı azalmaktadır. Bu nedenle, %25’in üzerinde biyokütle içeren karışımların karbon dönüşümlerinin azalması ile birlikte toplam gaz verimleri düşmüştür.

Çizelge 4.6. Farklı oranlarda sorgum içeren Çan kömürü/sorgum karışımlarının birlikte gazlaştırılmalarından elde edilen gazların ürün dağılımları ve CdS miktarları (Proses koşulları: 700°C sıcaklık; 0,5 mL dk⁻¹ su akış hızı)

% Sorgum	Toplam gaz (mL)	Gaz bileşimi				
		H ₂ (mL)	CO(mL)	CH ₄ (mL)	CO ₂ (mL)	CdS(g)
0	1251±36	832±21	166±8	58±6	195±10	0,420±0,01
20	1272±33	856±16	168±4	58±6	190±10	0,396±0,01
25	1331±32	929±22	144±6	56±7	202±11	0,329±0,01
33	1159±29	802±19	130±6	52±5	175±9	0,286±0,01
50	1135±28	787±16	129±5	51±6	168±9	0,199±0,01
66	1020±18	706±13	121±3	41±4	152±7	0,153±0,01
75	1022±14	710±11	125±4	36±3	151±6	0,081±0,01
100	964±16	676±8	107±4	30±3	151±6	–

Karışımının biyokütle oranındaki artışın gazlaştırma prosesinde hidrojen seçiciliğinin de artmasına neden olduğunu görülmektedir (Çizelge 4.7).

Birlikte gazlaştırmanın avantajı, biyokütlenin içeriğinde bulunan özellikle alkali ve toprak alkali metallerin oksitlerini içeren inorganik materyallerin hidrojen gazı oluşumunda rol alan su–gaz değişim reaksiyonunda katalizör etkisi göstermesinden ileri gelmektedir. Biyokütle oranının artışı ile birlikte toplam gaz miktarının azalması gazlaştırma sonucu elde edilen hidrojen gazının hacminde azalmaya neden olmuştur.



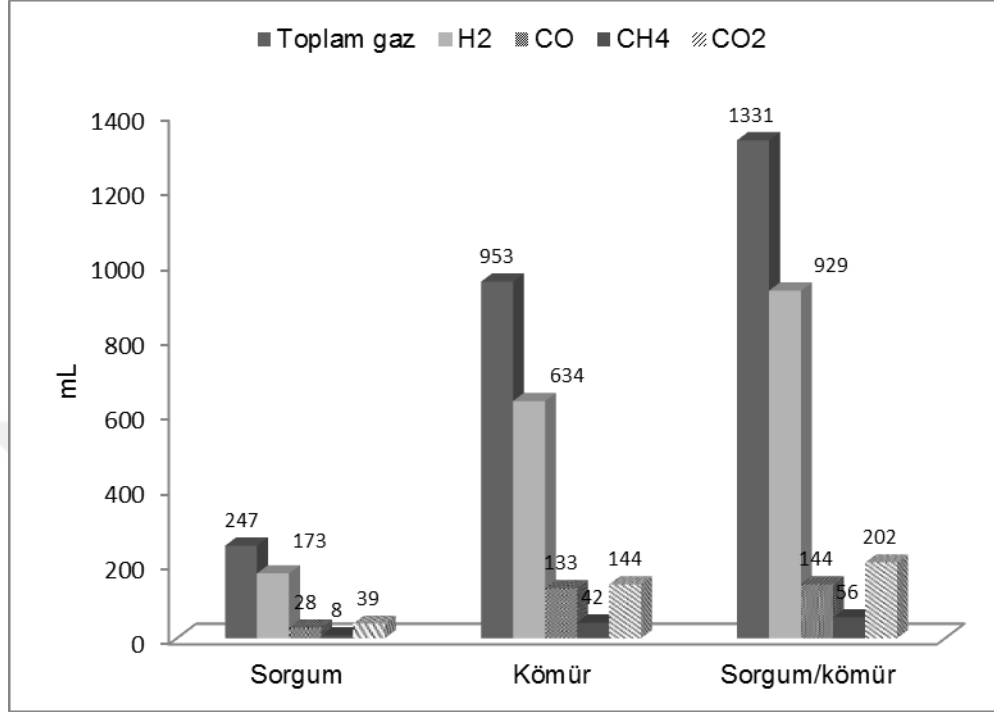
Şekil 4.11. Çan kömürü/sorgum karışımlarının birlikte gazlaştırılması prosesinde % sorgum oranlarının toplam dönüşüm (TD), karbon dönüşüm verimi (KDV) ve hidrojen seçiliğine (HS) etkisi (Proses koşulları 0,5 mL dk⁻¹ su akış hızı; 700°C sıcaklık)

Biyokütle oranının artışıyla birlikte hem gaz karışımındaki %CO oranı hem de toplam gaz içindeki CO hacmi azalmaktadır. Bu durum, su–gaz değişim

reaksiyonunun katalizörler etkisiyle hızlanması sonucu CO tüketiminin artması ve gazlaşan karbon miktarının azalması sonucu gazlaşma ürünü olarak oluşan CO'nun azalmasına bağlanmıştır. Gaz karışımındaki CO₂ oranının ise biyokütle oranının artışı ile birlikte arttığı gözlemlenmiş ve bu durum da yine su-gaz değişim reaksiyonu sonucu CO₂ oluşumunun artmasına bağlanmıştır. Biyokütle miktarının karışımındaki CH₄ gazının oranı üzerine belirgin bir etkisi olmamakla birlikte toplam gaz oluşumunun azalması, biyokütle oranı arttıkça oluşan CH₄ gazının miktarının azalmasına neden olmuştur.

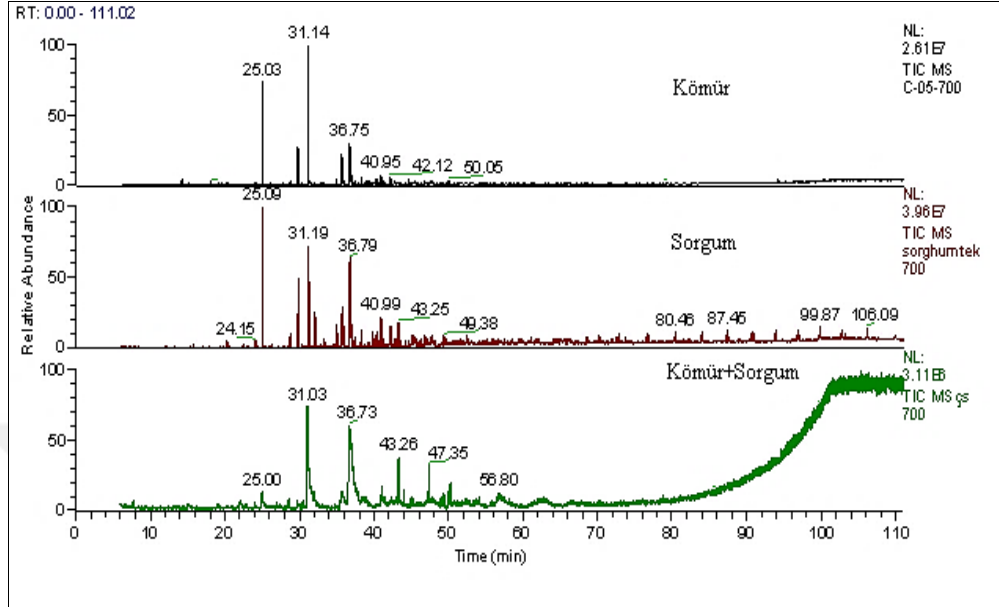
Değişen biyokütle oranları ile hesaplanan karbon dönüşüm verimleri %36–%38 değerleri arasındadır ve 700°C gazlaştırma sıcaklığında, kömür/biyokütle karışımlarının değişen biyokütle oranlarının karbon dönüşüm verimleri açısından belirgin bir farklılığa neden olmamıştır.

Şekil 4.12'de sorgum, kömür ve kömür/sorgum karışımlarının hem tek başına hem de birlikte gazlaştırılmalarından elde edilen gaz hacimleri karşılaştırılmıştır. 700°C sıcaklıkta sorgumun ve kömürün karışımındaki miktarları tek başlarına gazlaştırıldığında elde edilen toplam gaz miktarı sırasıyla 247 ve 953 mL'dir. Sorgum ve kömür birlikte gazlaştırıldığında ise elde edilen toplam gaz hacmi 1331 mL'dir. Bu değer tek başına gazlaştırmadan elde edilenden toplam gaz miktarının (1200 mL) toplamından 131 mL daha fazladır. Birlikte gazlaştırma sonucu gaz karışımındaki hidrojen gazı hacmi (929 mL) kömürün ve biyokütlenin tek başlarına gazlaştırılmalarından elde edilen hidrojen gazı hacimleri toplamından (807 mL) 122 mL daha fazla olmuştur. Sonuçlar sorgum ve Çan kömürünün birlikte gazlaştırmanın hem toplam gaz hem de hidrojen verimi açısından sinerjik etki yarattığını göstermektedir.



Şekil 4.12. Sorghum, kömür (Çan) ve kömür/sorghum karışımlarının birlikte gazlaştırılmalarından elde edilen gaz hacimlerinin karşılaştırılması (Proses koşulları: 700°C sıcaklık; 0,5 mL dk⁻¹ su akış hızı)

Sorghum ve kömürün tek başlarına gazlaştırılmaları sonrası ve %25 sorghum içeren kömür/sorghum karışımının birlikte gazlaştırılması sonrasında, sıvıların GC/MS analizlerine ait sonuçlar Şekil 4.13’de verilmektedir. Sorghumun tek başına gazlaştırılmasından sonra oluşan sıvının fenol türevi bileşenlerin miktarları açısından kömüre nazaran daha zengin olduğu gözlemlenmektedir. Lignoselülozik biyokütlenin üç ana bileşeninden biri olan lignin, ısıtıldığında lignin bileşenleri, monomerik ve oligomerik fenolik bileşenleri oluşturmak üzere depolimerize olmaktadır ve aynı sıcaklıkta yapılan gazlaştırma sonrası çözeltilerde, sorghum kullanılan deneylerde fenol türevi bileşenlerin, sinyal şiddetleri karşılaştırıldığında miktarlarının ve çeşitliliğinin arttığı gözlemlenmektedir.

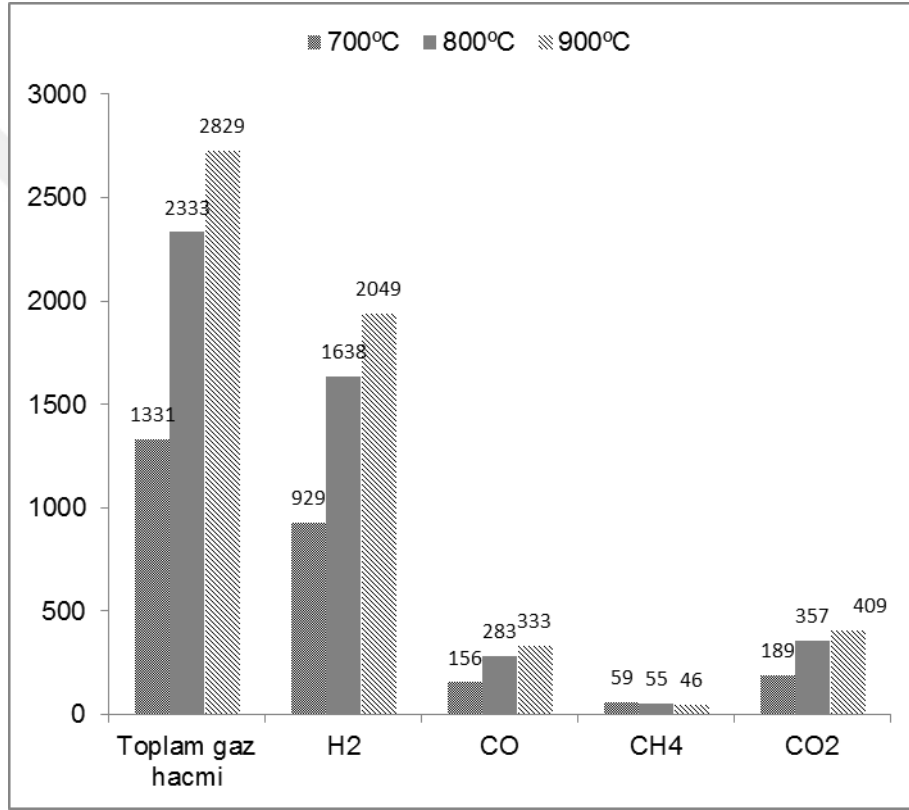


Şekil 4.13. Sorgum, kömür ve kömür/sorgum karışımlarının gazlaştırmaları sonrasında toplanan sıvıların GC/MS analizleri (Proses koşulları: 700°C sıcaklık; 0,5 mL dk⁻¹ su akış hızı)

4.2.2. Sıcaklığın Birlikte Gazlaştırmaya Etkisi

Sıcaklığın birlikte gazlaştırmaya etkisinin incelenmesi amacıyla %25 sorgum içeren kömür/sorgum karışımı 700°C, 800°C ve 900°C sıcaklıklarda gazlaştırılmış ve sonuçlar toplam gaz hacimleri ve gazların bileşimleri (Şekil 4.14), karbon dönüşüm verimleri ve hidrojen seçicilikleri açısından değerlendirilmiştir (Şekil 4.15). Sıcaklık artışı çoğunluğu endotermik olan kömür/biyokütle gazlaşma reaksiyonlarının hızlanmasına ve karbon dönüşümlerinin artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle gazlaşma sıcaklığının 700°C'den 900°C'ye artışı ile birlikte hem karbon dönüşüm verimi hem de toplam gaz hacminde beklendiği üzere belirgin artış gözlemlenmiştir. En yüksek toplam gaz hacmi (2829 mL) ve hidrojen gazı hacmine de (2049 mL) 900°C de ulaşılmıştır. Ayrıca kömür gazlaştırma prosesinin 900°C sıcaklıktaki hidrojen seçiciliği (%68) birlikte gazlaştırma ile %71'e yükselmiştir. 900°C birlikte gazlaştırma için hem toplam gaz hacmi hem de üretilen H₂ gazı açısından en iyi koşulların sağlandığı sıcaklıktır. CH₄

reformlama reaksiyonunun endotermik doğası gereği sıcaklık artışı ile birlikte CH_4 ün H_2 ve CO_2 ye dönüşümünün artmasıyla birlikte ürün gazı içeriğindeki CH_4 miktarında azalma gözlemlenmiştir. Üretilen hidrojen gazının miktarındaki artışın bir kısmı CH_4 reformlama reaksiyonunun hızının sıcaklık artışı ile birlikte artmış olmasına bağlanabilir.

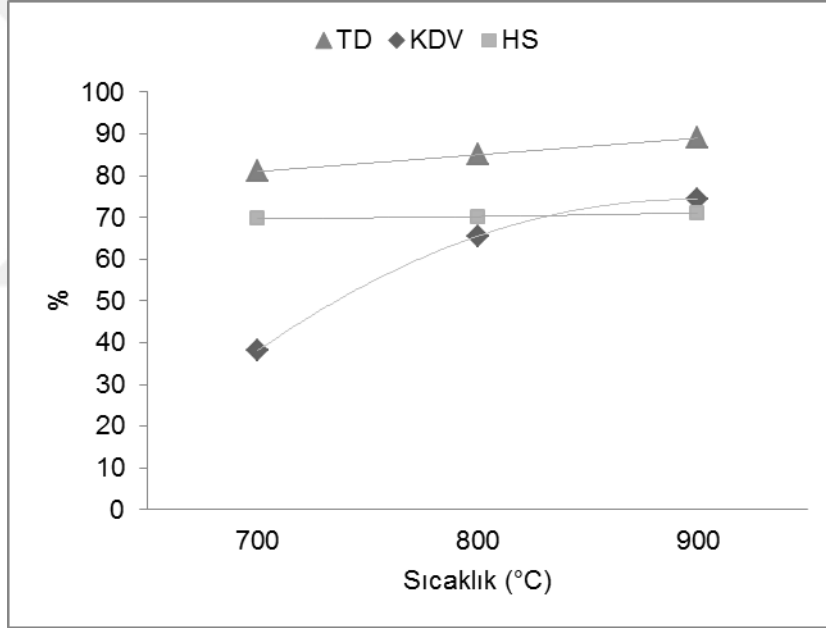


Şekil 4.14. %25 sorgum içeren Çan kömürü/sorgum karışımlarının farklı sıcaklıklarda gazlaştırılmalarından elde edilen gaz hacimlerinin karşılaştırılması (Proses koşulları: $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ su akış hızı).

Aynı şekilde sıcaklık artışı ile birlikte, hem su–gaz değişim reaksiyonu hem de CH_4 reformlama reaksiyonlarının hızlarının artışına bağlı olarak, ürün gazı içeriğindeki CO_2 miktarında da artış gözlemlenmiştir. Sıcaklık değişimi ile birlikte gaz karışımı içindeki %CO oranları arasında önemli bir fark gözlemlenmezken,

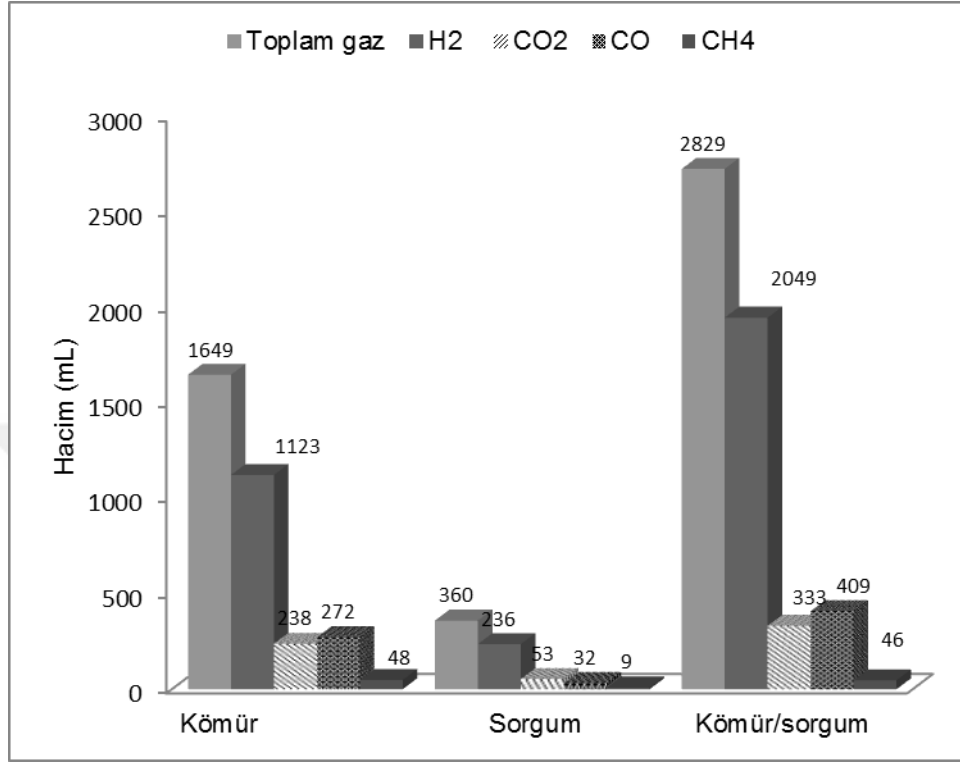
toplam gaz hacmindeki artışla birlikte 900°C de üretilen CO hacminin de arttığı gözlemlenmiştir.

Karbon dönüşüm verimi 700°C–800°C sıcaklık aralığında hızlı bir ivme ile %38’den %66’ya; 800°C–900°C sıcaklık aralığında ise daha düşük bir ivme ile %66’dan %74’e kadar yükselmiştir. Bu sıcaklıkta biyokütle/kömür karışımı ile aynı miktarda kömürün gazlaştırılması sonucu karbon dönüşüm verimi ise %65 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.15). 900°C’de birlikte kömürün ve biyokütleinin birlikte gazlaştırılmasının karbon dönüşümü açısından sinerjik etkileri bulunmaktadır.



Şekil 4.15. Sıcaklığın Çan kömürü/sorgum karışımlarının birlikte gazlaştırılmasında karbon dönüşüm verimi ve hidrojen seçiciliğine etkisi (Proses koşulları: 0,5 mL dk⁻¹ su akış hızı)

Şekil 4.16’da 900°C sıcaklıkta kömür/biyokütle karışımının birlikte gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünlerin miktarları ile kömür ve sorgumun tek başına gazlaştırılmasından elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.16. Kömür (Çan), sorgum ve kömür/sorgum karışımlarının gazlaştırılmalarından elde edilen gaz hacimlerinin karşılaştırılması (Proses koşulları: 900°C sıcaklık; 0,5 mL dk⁻¹ su akış hızı)

Sorgum ve Çan kömürünün, karışımdaki miktarlarının tek başlarına gazlaştırılmaları sonucu elde edilen gaz hacimlerinin matematiksel toplamı 2009 mL iken, birlikte gazlaştırıldığında, aynı koşullarda elde edilen gaz hacmi 2729 mL olmuştur. Hidrojen gazı üretim verimi açısından değerlendirildiğinde, gaz bileşimindeki hidrojen gazı hacmi de (1949 mL), karışımdaki bileşenlerin tek başlarına gazlaştırılmaları sonucu elde edilenden hidrojen gazı hacimleri toplamından (1919 mL) daha fazladır. Karışımların CO₂ oranları karşılaştırıldığında birlikte gazlaştırmadan elde edilen CO₂ hacminin (409 mL) ise bileşenlerin tek başlarına gazlaştırılmaları sonucu elde edilenden daha az olduğu görülmektedir (465 mL). Bu sonuçla birlikte gazlaştırmanın aynı miktarda

maddenin gazlaşması sonucu atmosfere salınan CO₂ miktarlarında azalma meydana getirebileceği söylenebilir.

Sonuç olarak %25 sorgum içeren kömür/sorgum karışımlarının birlikte gazlaştırması aynı miktarda kömürün tek başına gazlaştırılmasından toplam gaz verimi, karbon dönüşüm verimi ve hidrojen gazı verimi açısından daha etkilidir.

4.2.3. Katalizör Kullanımının Birlikte Gazlaştırmaya Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde kömür gazlaştırmada etkin olan Fe₂O₃, Na₂CO₃ ve NiCl₂ katalizörlerinin, Çan ve Tunçbilek kömürlerinin sorgum ile birlikte gazlaştırması üzerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla karışımlar, katalizörler kömür/sorgum miktarının (kkb) %3'ü kadar katalizör içerecek şekilde hazırlanmış 900°C'de gazlaştırılmıştır. Çan kömürü/sorgum karışımlarının katalitik gazlaştırmalarına ait sonuçlar Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Çan kömürü/sorgum karışımlarının farklı katalizörlere gazlaştırılmalarından elde edilen gaz hacimleri (Proses koşulları: 900°C sıcaklık; 0,5 mL dk⁻¹ su akış hızı)

Katalizör	Toplam Gaz Hacmi (mL)	Gaz bileşimi (mL)			
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
-	2729±98	1949±42	333±22	46±6	409±25
Fe ₂ O ₃	2950±76	2065±51	477±26	50±7	365±13
Na ₂ CO ₃	3034±36	2296±21	182±10	48±3	509±11
NiCl ₂	3170±92	2174±46	532±24	60±9	421±18

Sonuçlar toplam gaz hacimleri açısından değerlendirildiğinde, birlikte gazlaştırmanın katalizör kullanılmaksızın kömür gazlaştırmaya yaptığı pozitif etki oldukça belirgindir. Katalizör kullanımı bu pozitif etkiyi bir miktar daha arttırarak gazlaşma koşullarını daha verimli hale getirmiştir. Katalizörler eşliğinde yapılan gazlaştırmalarda en yüksek gaz hacmi NiCl₂ katalizörünün kullanıldığı deneylerden

elde edilmiştir. Gaz bileşiminde yer alan ana bileşenler tüm katalizörler için H_2 , CO , CH_4 , CO_2 şeklindedir. En yüksek gaz hacmine $NiCl_2$ katalizörü eşliğinde ulaşılmasına karşın, H_2 verimi açısından değerlendirildiğinde Na_2CO_3 katalizörü eşliğinde yapılan gazlaştırma sonucu elde edilen gaz, 2296 mL ile en yüksek değerdedir. H_2 gazı açısından en yüksek verim elde edilen katalizör Na_2CO_3 'tür. Na_2CO_3 kullanımı, karışımdaki CO oranını da düşürerek (182 mL) elde edilen gazdaki H_2/CO oranının artmasına neden olmuştur. Gazlaştırma sonucu gaz bileşimindeki en yüksek CO_2 miktarı 509 mL ile yine Na_2CO_3 katalizörüne aittir. CO_2 gazı açısından en düşük miktar 365 mL ile Fe_2O_3 katalizörüne aittir. Gaz bileşimindeki CH_4 oranına, farklı katalizör kullanımının anlamlı etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir.

4.2.4. Kömür Türünün Gazlaştırma ve Birlikte Gazlaştırmaya Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde sabit karbon, uçucu bileşen, sülfür içeriği vb. özellikler açısından Çan kömüründen farklı olan Tunçbilek kömürü, Çan kömürü ile yapılan gazlaştırma ve birlikte gazlaştırma deneylerinin toplam gaz ve hidrojen verimi açısından en iyi koşullarında gazlaştırılmış ve elde edilen sonuçlar Çan kömürü ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.8'de verilmektedir. Çan ve Tunçbilek kömürleri elementel bileşenler açısından farklılık göstermektedir. Çan kömüründe % 49,2 olan %C oranı Tunçbilek kömüründe %56,0 iken; Çan kömüründe % 4,7 olan %S, Tunçbilek kömüründe %1,9 dur. Kül yüzdeleri açısından iki kömür örneği arasında belirgin bir fark bulunmamaktadır.

Çizelge 4.8. Çan ve Tunçbilek kömürlerinin tek başlarına ve sorgum ile birlikte gazlaştırılmalarından elde edilen gaz hacimlerinin karşılaştırılması.

Proses koşulları (Akış hızı;sıcaklık; katalizör)	Toplam Gaz (mL)				Gaz bileşimi (mL)																			
									CO				CO ₂				CH ₄				CdS			
	Ç ^a	T ^b	Ç/S ^c	T/s ^d	Ç	T	Ç/S	T/s	Ç _a	T	Ç/S	T/s	Ç _a	T	Ç/S	T/s	Ç _a	T	Ç/S	T/s	Ç	T	Ç/S	T/s
0,5mLdk ⁻¹ ; 900°C; katalizörsüz	2324±46	1770±36	2829±98	2730±26	1583±41	1204±24	1949±42	1856±19	328±21	340±10	409±25	500±12	346±20	159±9	333±22	292±9	67±4	67±3	46±	90±7	0,048	0,014	0,033	0,009
0,5mLdk ⁻¹ ; 900°C; Na ₂ CO ₃	3033± ₅₆	2320± ₃₁	3034± ₃₆	2945± ₂₃	2296± ₃₃	1750± ₁₄	2296± ₂₁	2094± ₁₈	182±1 ₈	190±8	182±1 ₀	306±1 ₁	510±2 ₁	238±1 ₀	509±1 ₁	459±1 ₄	49±6	42±4	48±3	85±9	0,042	0,014	0,032	0,009
0,5mLdk ¹ ; 900°C; NiCl ₂	3073±9 ₂	2340±	3170±9 ₂	2976±4 ₄	2108±2 ₈	1603±2 ₂	2174±4 ₆	2107±2 ₈	516±22	520±13	532±24	500±21	409±18	137±10	421±18	307±11	58±9	50±6	60±9	62±7	0,039	0,013	0,031	0,008
0,5mLdk ¹ ; 900°C; Fe ₂ O ₃	2956±23	2200±	2950±76	2810±41	2155±36	1687±30	2065±51	1967±30	378±13	382±	477±26	475±17	378±11	106±9	365±13	261±7	53±6	44±4	50±7	115±7	0,042	0,014	0,033	0,009

^aÇan; ^bTunçbilek; ^cÇan/Sorgum; ^dTunçbilek/Sorgum

Tek başına kömürün gazlaştırıldığı deneylerde sonuçlar Çan kömürünün gazlaştırılması sonucu elde edilen gaz toplam gaz ve hidrojen gazı hacimlerinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Tunçbilek kömürü ile yapılan gazlaştırma deneyi sonucunda oluşan ürün gazı içeriğindeki CO miktarlarında anlamlı bir fark bulunmamaktadır ancak Çan kömürünün gazlaştırılmasından elde edilen CO₂ gazının hacmi (346 mL) Tunçbilek kömürünün gazlaştırılmasından elde edilenden (159 mL) 187 mL daha fazladır. Gaz karışımlarının CH₄ miktarlarında ise anlamlı bir değişiklik yoktur. İki kömürün gazlaştırılması sonucu elde edilen ürünlerdeki en belirgin fark çöktürülen CdS miktarlarında gözlenmiştir. Çan kömürünün içerdiği S miktarı %6,7 iken Tunçbilek kömürü için bu oran %1,2'dir. Dolayısı ile Tunçbilek kömürü gazlaştırıldığında elde çöktürülen CdS miktarı (0,014g), Çan kömürü gazlaştırıldığında çöktürülenden (0,048 g) çok daha az olmuştur (Çizelge 4.8).

Birlikte gazlaştırma deneylerinin sonuçları incelendiğinde sorgumun karışımında yer alan oranı tek başına gazlaştırıldığında 360 mL gaz elde edilirken Tunçbilek kömürün karışımdaki miktarı tek başına gazlaştırıldığında elde edilen gazın hacmi 1770 mL'dir. Bu bileşenlerin birlikte gazlaştırılmasından elde edilen gaz hacmi 2730 mL olup, bu sıcaklıkta bileşenlerin tek başlarına gazlaştırıldığında elde edilen gazların toplamından 600 mL fazladır. Çan kömürünün sorgum ile birlikte gazlaştırılmasından elde edilen toplam gaz hacmi 2829 mL ve hidrojen gazı hacmi ise 2049 mL'dir. Aynı koşullarda Çan kömürü ile yapılan birlikte gazlaştırma deneylerinden elde edilen toplam gaz hacmi (2729 mL) ve hidrojen gazı hacmi (1949 mL), Tunçbilek kömürü ile yapılan gazlaştırmadan elde edilenden (2730 mL toplam gaz; 1856 mL hidrojen) fazla olmuştur.

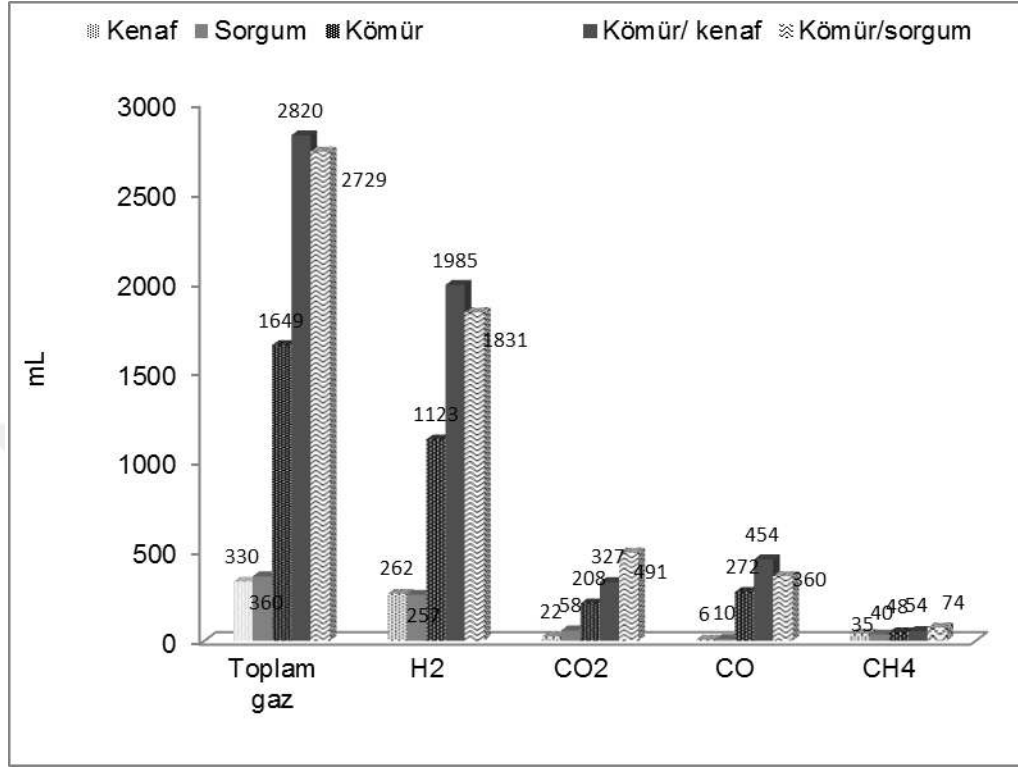
Tunçbilek kömürü ve sorgumun birlikte gazlaştırılmasında en yüksek toplam gaz ve hidrojen gazı hacmi NiCl₂ ve Na₂CO₃ katalizörleri ile elde edilmiştir. Gaz bileşimlerinin CO miktarları incelendiğinde en düşük CO miktarının Na₂CO₃ katalizörü varlığında elde edildiği görülmektedir. Diğer katalizörlerin kullanıldığı deneylerden elde edilen CO miktarları arasında anlamlı

bir fark yoktur. Gaz karışımı içindeki CO₂ miktarının en düşük olduğu katalizör (261 mL) Fe₂O₃ iken, en yüksek miktarda CO₂, Na₂CO₃ katalizörü ile yapılan gazlaştırmadan elde edilmiştir. Gaz karışımları içinde miktarı en düşük olan bileşen CH₄'dür (62mL–115mL) ve en az CH₄ (62mL) oluşumu NiCl₂ ile yapılan gazlaştırmada gözlenmiştir.

Çan ve Tunçbilek kömürleri ile yapılan deneylerin tamamında, Çan kömüründen elde edilen toplam gaz hacmi ve hidrojen gazı hacimleri Tunçbilek kömüründen elde edilenden fazla olmuştur. Gazlaştırma deneylerinde kullanılan kömürün uçucu bileşen ve sabit karbon içeriği gazlaştırma etkinliği açısından önemli parametrelerdir. Uçucu bileşen içeriğinin fazla olması, bu bileşenlerin kömür çarı ile olan radikalik tepkimeleri arttırmaktadır (Li, 2013). Bu da uçucu bileşen içeriği fazla olan kömürleri gazlaştırma reaksiyonları açısından daha reaktif kılmaktadır. Çan kömürünün uçucu bileşen (%37,6), ve sabit karbon içeriği (%39,3), Tunçbilek kömürünün uçucu bileşen (%29,6) ve sabit karbon içeriğinden (%30,7) daha fazladır. (Çizelge 3.1). Hem uçucu bileşen içeriği hem de karbon içeriğinin yüksek oluşundan dolayı toplam gaz hacmi ve hidrojen gazı hacmi açısından en iyi sonuçlar Çan kömürü ile yapılan gazlaştırmalardan elde edilmiştir.

4.2.5 Biyokütle Türünün Birlikte Gazlaştırmaya Etkisi

Kömür biyokütle karışımlarının birlikte gazlaştırılmasında farklı biyokütle türlerinin etkisini incelemek amacıyla sorgumun yanı sıra kömür/kenaf karışımlarının da birlikte gazlaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kömür, sorgum ve kenafın tek başlarına ve kömür ile karıştırılarak gazlaştırılmalarından elde edilen gazların hacimleri Şekil 4.17'de karşılaştırılmaktadır.



Şekil 4.17. Kömür (Çan), sorgum ve kenaf ile kömür/sorgum ve kömür kenaf karışımlarının gazlaştırılmalarından elde edilen gaz hacimlerinin karşılaştırılması (Proses koşulları: 900°C sıcaklık; 0,5 mL dk⁻¹ su akış hızı)

Kenaf ve kömür karışımlarının birlikte gazlaştırılmasından elde edilen toplam gaz hacmi (2820 mL), kömürün (1649 mL) ve kenafın (330 mL) karışımındaki miktarlarının tek başlarına gazlaştırılmalarından elde edilen gaz hacimleri toplamından 841 mL daha fazladır. Bu durum kenaf ve kömürün birlikte gazlaştırılmasının toplam gaz hacmi açısından sinerjik etkileri olduğunu göstermektedir. Sorgum ve kömürün birlikte gazlaştırılmasında da benzer bir artış gözlenmiştir. Sorgum ve kömür karışımının birlikte gazlaştırılmasından elde edilen toplam gaz hacmi (2729 mL), kömürün (1649 mL) ve sorgumun (360 mL) karışımındaki miktarlarının tek başlarına gazlaştırılmalarından elde edilen gaz hacimleri toplamından 720 mL daha fazladır. Kenaf biyokütlesi ile yapılan birlikte

gazlaştırmadan elde edilen toplam gaz hacmi sorgum biyokütlesi ile yapılan birlikte gazlaştırmadan elde edilenden 91 mL daha fazladır. Sorgum / kömür ve kenaf / kömür karışımlarının hidrojen içerikleri incelendiğinde, kenaf ile yapılan birlikte gazlaştırmada elde edilen gazın % H₂ oranının (%70,4) sorgum ile yapılan birlikte gazlaştırmada elde edilenden (%67,1) yaklaşık %3 daha fazla olduğu görülmüştür. Birlikte gazlaştırmada kenaf biyokütlesinin kullanılması elde edilen gaz karışımı içeriğindeki % CO₂ oranının sorguma göre % 6,4 lük bir oranda azalmasına neden olmuştur. Karışımların CO içerikleri incelendiğinde, sorgum ve kömürün birlikte gazlaştırılmasından elde edilen CO içeriğinin kenaf / kömür karışımından elde edilen gazın CO içeriğinden % 2,9 daha az olduğu görülmüştür. Kenaf ve sorgumun birlikte gazlaştırmadaki toplam gaz hacmi ve hidrojen verimi açısından etkileri karşılaştırıldığında, kenaf ile yapılan birlikte gazlaştırmadan elde edilen gaz karışımının toplam hacmi ile birlikte hidrojen içeriğinin de sorguma göre daha fazla olmuştur.

4.2.6. Çözücü Kullanımının Birlikte Gazlaştırmaya Etkisi

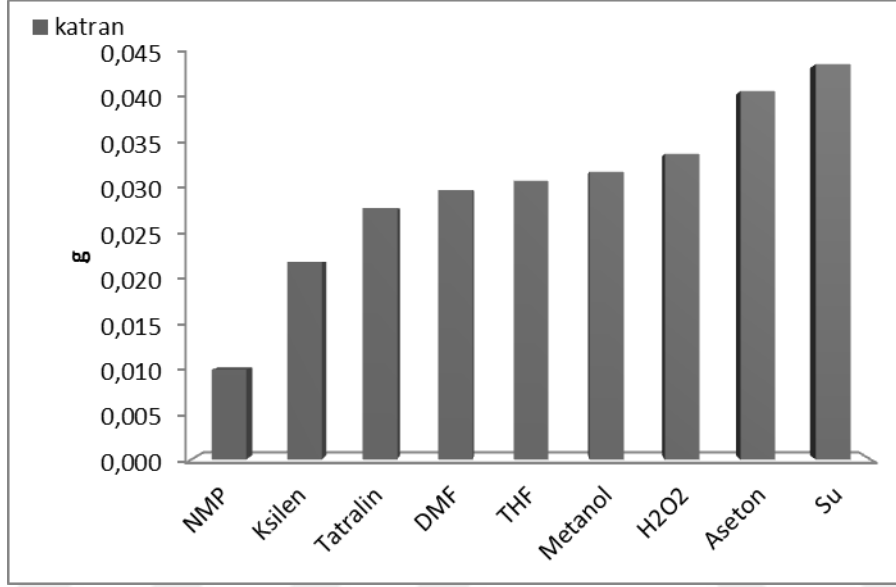
Çalışmanın bu bölümünde su yerine çeşitli çözücülerin kullanılmasının gazlaşma ve hidrojen verimine etkileri 700°C ile 900°C gazlaştırma sıcaklığı ve 0,5 mL dk⁻¹ çözücü akış hızında incelenmiştir. 700°C’de yapılan çözücü eşliğindeki gazlaştırmalar sonucunda elde edilen gaz hacimleri Çizelge 4.9’da verilmiştir. Tüm gazlaştırma işlemleri sonrasında oluşan gaz bileşiminde ortak olarak başlıca H₂ olmak üzere CO, CO₂ ve CH₄ gazları bulunmaktadır. Ayrıca THF ve DMF ile yapılan gazlaştırmalarda ürün gazı içeriğinde oldukça düşük oranda (%1–1,5) C₂H₂ bileşeni gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıkta, hem toplam gaz hacmi (2270 mL) hem de gaz bileşimindeki hidrojen gazı açısından (%71,2 H₂; 1616 mL H₂) en yüksek verim sağlayan gazlaştırıcı ajan metanol olmuştur.

Çizelge 4.9. 700°C sıcaklıkta Çan kömürü/sorgum karışımlarının çeşitli çözücülerle yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen gaz hacimleri

Çözücü	Toplam	Gaz bileşimi (mL)				
	Gaz Hacmi (mL)	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₂
Metanol	2270±33	1616±12	300±10	127±6	224±11	–
DMF	2070±20	1397±21	304±8	140±5	217±9	6,0±0,1
Tatralin	1950±26	1337±23	239±6	74±6	300±8	–
NMP	1940±24	1301±11	217±8	54±9	360±12	–
THF	1840±57	1232±14	246±9	46±4	296±10	22,0±0,1
Ksilen	1625±36	1170±16	164±8	74±3	214±9	–
H₂O₂	1609,7±56	1060±20	196±7	62±6	292±9	–
Aseton	1600±36	1008±23	211±6	89±8	158±3	–
Su	1331±12	929±8	155±3	55±7	189±6	–

Çözücüler eşliğinde yapılan bütün gazlaştırmalarda elde edilen toplam gaz hacimleri, suyun gazlaştırıcı ajan olarak kullanılması sonucu elde edilenden daha fazladır. Sonuç olarak çözücü kullanımının 700°C de gazlaştırmaya toplam gaz hacmi açısından pozitif etki sağladığı söylenebilir. Oluşan toplam gaz içindeki hidrojen oranının en yüksek olduğu gazlaştırıcı ajan ksilendir (%72). En yüksek toplam gaz veriminin sağlandığı gazlaştırıcı ajan metanol ile elde edilen gaz karışımındaki hidrojen oranı ise % 71 ile ikinci sıradadır. 700°C de her iki çözücünün de hidrojen seçiciliğinin sudan fazla olduğu görülmektedir. Ancak elde edilen ürün gazlarının toplam hacimleri değerlendirildiğinde, ksilenin kullanıldığı gazlaştırmada toplam gaz miktarının düşük olması, gaz karışımındaki % oranı yüksek de olsa, üretilen hidrojen gazı hacminin düşük olmasına neden olmuştur. Bu nedenle hidrojen üretim verimi açısından en etkin çözücü metanoldür. Hidrojen seçiciliği en düşük olan gazlaştırıcı ajan % 63,0 H₂ oranı ile asetondur. Ürün gazlarının hidrojen gazı içerikleri hacimsel olarak değerlendirildiğinde, çözücü

kullanımının 700°C gazlaştırma sıcaklığında hidrojen verimine de pozitif etki sağladığı söylenebilir. Gazlaştırma işlemleri sonrasında reaktör sisteminde kalan katran miktarları Şekil 4.18’de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Çan kömürü/sorgum karışımlarının çeşitli çözücülerle birlikte gazlaştırmaları sonrasında oluşan katran miktarlarının karşılaştırılması (Proses koşulları: 0,5 mL dk⁻¹ çözücü akış hızı; 700°C sıcaklık)

Sonuçlar gazlaştırıcı ajan olarak su yerine organik çözücü kullanılmasının gazlaştırma işlemleri sonrasında oluşan katran miktarını azalttığını göstermektedir.

900°C’de, organik çözücü eşliğinde yapılan tüm deneylerde, gaz bileşimlerinde ortak olarak H₂, CO, CO₂ ve CH₄ bulunmaktadır. Ayrıca THF ve DMF ile yapılan gazlaştırmalarda ürün gazı içeriğinde %1,0–1,5 oranlarında C₂H₂ bileşeni gözlemlenmiştir. Çizelge 4.10’da 900°C’de çeşitli çözücülerle yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen toplam gaz hacimleri ve gazların bileşimleri verilmiştir.

Çizelge 4.10. 900°C sıcaklıkta Çan kömürü/sorgum karışımlarının çeşitli çözücülerle yapılan gazlaştırma deneylerinden elde edilen gaz hacimleri

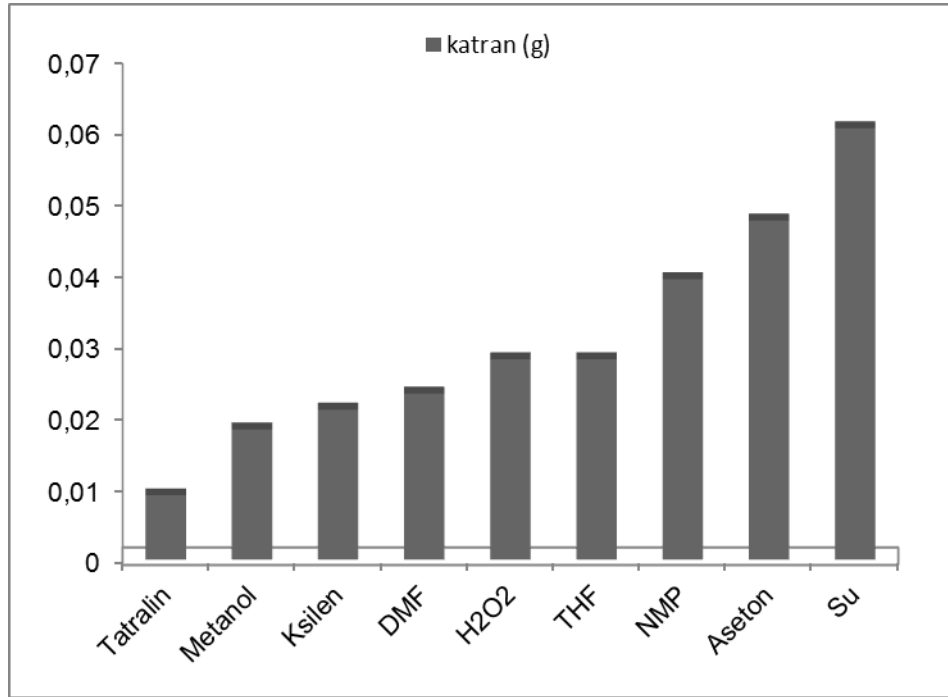
Çözücü	Toplam	Gaz bileşimi (mL)				
	Gaz Hacmi (mL)	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	C ₂ H ₂
THF	3650±42	2478±33	537±19	482±12	120±6	33±3
DMF	3600±35	2448±38	536±17	490±16	108±5	18±1
Metanol	3200±31	2214±29	534±11	368±8	83±3	–
Su	2950±76	2065±51	477±26	365±13	50±7	–
Ksilen	2880±57	2025±36	469±10	305±10	81±5	–
Aseton	2770±134	1875±23	452±12	366±11	111±8	–
H₂O₂	2720±25	1888±27	541±14	250±8	44±4	–
NMP	2710±70	1859±29	477±17	298±9	76±7	–
Tatralin	2350±84	1629±25	374±9	275±7	73±6	–

En yüksek toplam gaz hacmi THF çözücüsü kullanılarak yapılan gazlaştırmadan elde edilmiştir. Ayrıca, metanol ve DMF çözücülerinin gazlaştırıcı ajan olarak kullanıldığı deneylerde de, standart gazlaştırıcı ajan su ile yapılan gazlaştırmada edilenden daha fazla gaz elde edildiği görülmektedir. Ksilen, aseton, hidrojen peroksit, NMP ve tetralin gazlaştırıcı ajan olarak kullanıldığında ise standart su buharı gazlaştırmasında elde edilenden daha az gaz ürün oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıkta gazlaşan toplam ürün miktarı metanol, DMF ve THF kullanımı sonucu artmasına karşın, ürün gazındaki hidrojen miktarının en yüksek oranı gazlaştırıcı ajan olarak su kullanıldığında elde edilmektedir. Ancak, çözücülerin toplam gaz hacimlerini arttırmış olmaları, her ne kadar karışımdaki hidrojenin % oranlarını düşürüyor olsalar da, hacimsel olarak üretilen hidrojenin miktarlarının artmasına neden olmuştur. Ancak diğer çözücülerle yapılan gazlaştırmalarda elde edilen ürün gazlarının hidrojen içerikleri hem oransal hem de hacimsel olarak su ile elde edilenden daha azdır. Dolayısı ile 900°C yapılacak olan

bir gazlaştırma işleminden elde edilen hidrojen gazının miktarı gazlaştırıcı ajan olarak su yerine THF, DMF ve metanol kullanılarak arttırılabilir. Bütün deneyler için, gaz karışımlarında hidrojenden sonra en fazla orana sahip olan gazın CO₂ olduğu görülmektedir. Ürün gazındaki CO₂'nin en fazla olduğu gazlaştırma H₂O₂ eşliğinde yapılan deneylerden elde edilmiştir. Bu çözücünün kullanımının aynı zamanda karışımın karbon monoksit miktarını da azalttığı gözlemlenmektedir. Hidrojen peroksit, hidrojen seçiciliği açısından en iyi üçüncü çözücüdür. Ancak hidrojen peroksit kullanımı toplam gaz hacmi açısından suya nazaran negatif bir etki yaratmıştır ve bu durumda bu çözücünün gazlaştırmada hidrojen üretimini arttırması söz konusu değildir. Hidrojen peroksitin yüksek sıcaklıkta parçalanması sonucu açığa çıkan fazla oksijenin tepkimelerin yarı oksidasyon yerine tam oksidasyon şeklinde gerçekleşmesi sonucu hem gazlaşma reaksiyonlarının azalması hem de oluşan CO₂ miktarının artmasına neden olmuş olabilir. Hidrojen seçiciliği yüksek olan bir diğer çözücü ksilen için de benzer bir durum söz konusudur. Bu çözücü varlığında yapılan gazlaştırmadan elde edilen gaz hacmi nispeten düşüktür ve bu durumda bu çözücü ile yapılan gazlaştırmada elde edilen hidrojen gazı miktarı da hacimsel olarak düşük olacaktır. Tetralin çözücüsü ile elde edilen gaz karışımının hidrojen oranı % 69,3 ile dördüncü sıradadır ancak tetralin çözücüsü eşliğinde yapılan gazlaştırma sonucu elde edilen toplam gaz hacmi oldukça düşük olduğundan bu çözücü ile elde edilen hidrojen gazı hacminin en düşük değerde olduğu gözlemlenmiştir.

Farklı çözücülerin kullanıldığı gazlaştırma deneyleri sonunda reaktör içerisinde kalan katran miktarlarına ait sonuçlar Şekil 4.19'da verilmiştir. Sonuçlar su ile yapılan standart gazlaştırma ile kıyaslandığında, çözücü kullanımının katran oluşumunu azalttığını göstermektedir. En az katranın, tetralinin kullanıldığı varlığında yapılan gazlaştırmada oluştuğunu göstermektedir. Tetralinin 900°C'deki gazlaştırma performansı da diğer çözücülere nazaran düşüktür ve katran oluşumundaki bu azalmanın gazlaşan ürün miktarının azalmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Katran miktarının en az olduğu ikinci çözücünün

metanol olduğu görülmektedir. 900°C de hem toplam gaz verimi hem de hidrojen verimi açısından en iyi performansı gösteren iki çözücü olan THF ve DMF eşliğinde yapılan gazlaştırmalar sonucunda katran oluşumunun da standart gazlaştırmacı ajan suya göre yaklaşık % 50 daha olduğu görülmektedir.



Şekil 4.19. Çan kömürü/sorgum karışımlarının çeşitli çözücülerle birlikte gazlaştırmaları sonrasında oluşan katran miktarlarının karşılaştırılması (Proses koşulları: 0,5 mL dk⁻¹ çözücü akış hızı; 900°C sıcaklık)

4.3. Kömür ve Biyokütle Hidrolizatlarının Birlikte Gazlaştırılması

4.3.1. Hidrolizat Akış Hızının Birlikte Gazlaştırmaya Etkisi

Çalışmanın bu aşamasında katı biyokütle yerine biyokütle hidrolizatı kullanılmıştır ve hidrolizat akış hızının üretilen gaz hacmi ve gaz ürün dağılımı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Kömür, kenaf ve sorgum hidrolizatının 700°C'de birlikte gazlaştırılmasından elde edilen gaz hacimleri ve gazların bileşimleri

Çizelge 4.11’de verilmiştir. Kömürün hidrolizat ile birlikte gazlaştırılmasından elde edilen gaz karışımı başlıca H_2 , CO_2 , CO , CH_4 ve H_2S ’den oluşmaktadır. Bununla birlikte, kömür biyokütle hidrolizati birlikte gazlaştırılmasından elde edilen ana ürün de diğer gazlaştırma proseslerinde olduğu gibi hidrojendir ve gaz karışımlarının hidrojen içerikleri akış hızına göre %63–%73 arasında değişmektedir. Gaz karışımlarının CO_2 (%8–%17) ve CO (%11–%15) yüzdelерinin genellikle %15’ten az olduğu gözlemlenmiştir. CH_4 içeriği ise %5–%10 arasındadır. Hidrolizat akış hızının $0,3 \text{ mL dk}^{-1}$ ’dan $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ ’ya yükseltilmesi toplam gaz hacmini ve gazın hidrojen içeriğinin artmasına neden olmuştur. Ancak akış hızının $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ ’ın üzerindeki değerlerinin daha düşük hidrojen ve toplam gaz verimi ile sonuçlandığı gözlemlenmiştir. Kömür / kenaf hidrolizati (1695 mL) ve kömür / sorgum hidrolizati (1810 mL) ile yapılan birlikte gazlaştırma deneylerinde, en yüksek toplam gaz verimi $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızında elde edilmiştir. En düşük toplam gaz hacmi ise $2,0 \text{ mL dk}^{-1}$ akış hızında elde edilmiştir. Yüksek akış hızları, birim zamanda kömür ile reaksiyona giren hidrolizatın miktarını azaltarak hidrolizat çözeltisinin kömür ile temas süresini kısaltmaktadır. Dolayısıyla dehidrojenasyon ve su–gaz değişim reaksiyonunun olasılıkları azalmakta ve proses düşük gazlaşma miktarı ve düşük hidrojen verimi ile sonuçlanmaktadır. Gazlaştırıcı ajan olarak hidrolizat çözeltisi kömür üzerinden daha yavaş geçirildiğinde hem kömür ve hidrolizat arasındaki birim zamandaki etkileşimler artacaktır hem de gazlaşma verimi ve hidrojen verimi daha fazla olacaktır. Maksimum hidrojen miktarları hem sorgum hidrolizati/kömür (1234 mL) hem de kenaf hidrolizati/kömür (1248 mL) gazlaştırmaları için % $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ hidrolizat akış hızında elde edilmiştir. Akış hızı artışının toplam gaz hacmi ve karbon dönüşüm verimi değerlerinde olduğu gibi, gaz karışımında mevcut olan hidrojen miktarında da azalmaya neden olduğu gözlemlenmiştir. Sonuçlar, CH_4 ve CO verimlerinin ise, hidrolizat akış hızının arttırılması ile arttığını göstermektedir. Yüksek akış hızları aynı zamanda, kömür matrisindeki katalitik metallerin yüzeylerinde aşırı buhar doygunluğuna neden olabilmekte ve bu maddelerin organik materyalle olacak olası

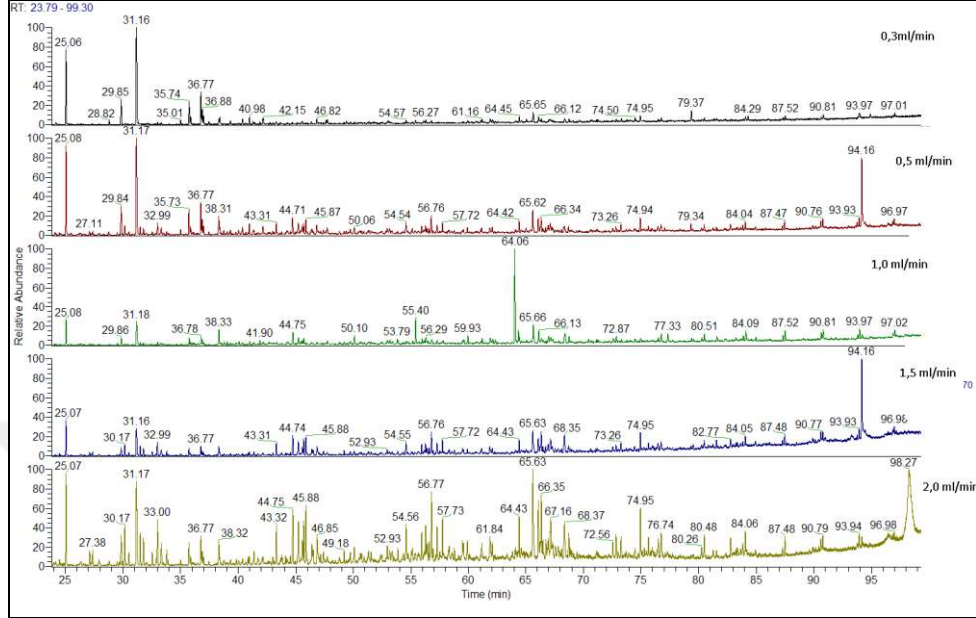
etkileşimlerini azaltabilmektedir. Tüm bu olası nedenler yüksek akış hızlarında gazlaşma ve hidrojen veriminin düşmesine neden olmuştur.



Çizelge 4.11. Kenaf hidrolizati, sorgum hidrolizati ile Çan kömürünün 700°C sıcaklıkta farklı hidrolizat akış hızlarında gazlaştırılmalarından elde edilen gazların hacimleri

Hidrolizat akış hızı (mL dk ⁻¹)	Toplam gaz hacmi (mL)		Gaz bileşimi (mL)							
			H ₂		CO ₂		CO		CH ₄	
	Kömür /Kenaf	Kömür /Sorgum	Kömür /Kenaf	Kömür /Sorgum	Kömür /Kenaf	Kömür /Sorgum	Kömür /Kenaf	Kömür /Sorgum	Kömür /Kenaf	Kömür /Sorgum
0,3	1129±23	1236±18	797±10	865±9	148±4	173±6	125±5	145±7	53±6	48±3
0,5	1695±38	1810±25	1248±13	1234±16	132±6	161±8	231±11	257±11	86±7	74±8
1,0	1149±35	1110±23	777±21	780±18	183±5	176±7	130±4	124±6	64±3	57±5
1,5	824±32	930±16	541±21	536±10	139±4	165±9	93±6	105±9	54±4	56±6
2,0	687±16	610±20	432±13	427±11	91±8	79±6	98±7	92±9	67±5	60±6

Kenaf hidrolizat ve kömürün birlikte gazlaştırılmasından sonra elde edilen sıvıların GC/MS analizlerinde sonuçlar, farklı hidrolizat akış hızının kullanılmasının, gazlaştırma sonrası sıvının kimyasal bileşiminde önemli farklılıklara neden olduğunu göstermiştir. Ana lignin yapıları fenol ve türevleri, trikoz, naftalin türevleri (vb.) olmuştur. Şekil 4.20'den görülebileceği gibi, gazlaştırma sonrası sıvıların organik içeriği en yüksek olanı 2,0 ml dk⁻¹ hidrolizat akış hızında, en düşük olanı ise 0,3 mL dk⁻¹ hidrolizat akış hızında gözlenmiştir. Gazlaştırma sonrası çözeltilerde temel olarak fenol (25,0 dk), o-kresol (29,8 dk), p-kresol (31,1 dk), ksilenol (35,7 dk), 4-etil fenol (36,7 dk) bileşenlerine rastlanmıştır. Sonuçlar çoğunlukla gazlaşma sonrası oluşan sıvı ürünlerin çoğunlukla aromatik hidrokarbonlardan oluştuğunu göstermiştir. Daha yüksek besleme akış hızı ve kısa reaksiyon süreleri, biyokütle hidrolizatının ve kömürün tamamen gazlaştırılamaması ve dolayısıyla sıvı fazda daha fazla ürün oluşması anlamına gelmektedir. Düşük akış hızında hidrolizatın gazlaşması sonucu oluşan reaktif ara ürünler kömürle daha fazla etkileşime girer ve gaz miktarının artmasına neden olur. 2,0 mL dk⁻¹ akış hızında GC/MS spektrumunda gözlenen yeni sinyaller sıvı ürünün 4,5-dimetil-nonan (33,0 dk), naftalen (38,3 dk), oktadekan (43,3 dk), 2-metilnaftalen (44,7 dk), heksadekan (45,8), (46,8 dk), n-trikosan (56,7 dk), pentacosan (57,7 dk), docosan (66,3 dk), antrasen (68,3 dk), nonacosan (74,5 dk), vb.gibi alifatik ve aromatik bileşenlerden oluştuğunu göstermiştir.



Şekil 4.20. Sorgum hidrolizatı ile kömürün (Çan), 700°C sıcaklıkta farklı hidrolizat akış hızlarında yapılan gazlaştırma deneyleri sonrasında toplanan sıvıların GC/MS analizleri

4.3.2 Sıcaklığın Hidrolizat/Kömür Gazlaştırılmasına Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde sıcaklığın hidrolizat çözeltisi ile birlikte gazlaştırmaya etkisi incelenmiştir. Bu amaçla kömür numuneleri, 700°C, 800°C ve 900°C sıcaklıklarda 0,5 mL dk⁻¹ hidrolizat akış hızında gazlaştırılmıştır. Sıcaklığın kömür, kenaf hidrolizatı ve sorgum hidrolizatı ile birlikte gazlaştırılması üzerindeki etkisine ilişkin sonuçlar Çizelge 4.12'te verilmiştir.

Çizelge 4.12. Kenaf hidrolizatı ve sorgum hidrolizatı ile Çan kömürünün farklı sıcaklarda gazlaştırılmalarından elde edilen gaz hacimleri (0,5 mL dk⁻¹ hidrolizat akış hızı)

Sıcaklık (°C)	Toplam gaz hacmi (mL)		Gaz bileşimi (mL)							
			H ₂		CO ₂		CO		CH ₄	
	Kömür /Kenaf	Kömür /Sorgum	Kömür /Kenaf	Kömür /Sorgum	Kömür /Kenaf	Kömür /Sorgum	Kömür /Kenaf	Kömür /Sorgum	Kömür /Kenaf	Kömür /Sorgum
700	1695±38	1810±25	1248±13	1234±16	132±6	161±8	231±11	257±11	86±7	74±8
800	2423±33	2423±36	2100±21	1587±19	391±17	279±14	241±10	431±16	103±9	103±7
900	3060±46	3180±53	2245±24	2282±29	415±20	338±23	447±26	355±28	73±6	86±8

Kömür ve kenaf hidrolizatının birlikte gazlaştırma sıcaklığının 700°C'den 900°C'ye artırılması, toplam gaz hacmini 1695 mL'den 3060 mL'ye arttırmıştır. Kömür / sorgum hidrolizatının birlikte gazlaştırılması için de benzer sonuçlar gözlenmiştir ve gazlaştırma sıcaklığı 700°C'den 900°C'ye arttırıldığında, toplam gaz hacmi 1810 mL'den 3180 mL'ye yükselmiştir. Sıcaklığın 900°C ye çıkarılması endotermik davranış gösteren bazı gazlaşma reaksiyonlarının hızlanmasına ve dolayısı ile gazlaşma veriminin artmasına neden olmuştur. Kenaf hidrolizati ile kömürün birlikte gazlaştırılması sonucu elde edilen hidrojen gazı hacmi 2245 mL iken, sorgum hidrolizati ve kömürün birlikte gazlaştırılması sonucu elde edilen hidrojen gazı hacmi 2282 mL'dir. Hidrojen üretiminde en etkili iki reaksiyon olan, su-gaz değişim ve metan reformlama reaksiyonları endotermiktir ve dolayısı ile yüksek sıcaklıklar oluşan gaz miktarının artmasının yanı sıra hidrojen veriminin de bu reaksiyonların yüksek sıcaklık tarafından desteklenmeleri sonucu artmıştır. Birlikte gazlaştırma durumunda, biyokütlenin daha yüksek oksijen içeriği nedeniyle daha fazla CO₂ üretiminin beklenebileceği düşünülebilir. Ancak sıcaklık artışı durumunda, CH₄ / hafif hidrokarbon / katran kuru reformlama reaksiyonları ve Boudard reaksiyonları da etkindir. Bu nedenle sıcaklık artışıyla birlikte CO₂ tüketimi artar ve gaz karışımı içindeki CO₂ miktarında azalma meydana gelir. Su buharı varlığında ayrıca ikincil su gazı reaksiyonu da gerçekleşir. Bu reaksiyon da endotermiktir ve Boudard reaksiyonundan (172 kJ / mol) ve metan (242 kJ / mol) 'in kuru reform reaksiyonlarından daha düşük bir ΔH değerine (90,2 kJ / mol) sahiptir. Reaksiyon sıcaklıklarındaki artış, aynı zamanda iki endotermik reaksiyonu, CH₄'ün kuru reformlama ve buhar reformlama reaksiyonlarını destekler. Böylece artan sıcaklıklarda gaz karışımının CH₄ oranında azalma meydana gelir. Sıcaklık 700°C'den 800°C'ye yükseldiğinde karışımın CO oranında azalma meydana gelmiştir. Ancak Sıcaklık 800'den 900 ° C'ye yükseltildiğinde ise karışımındaki CO miktarı artmıştır. CO oluşturan reaksiyonlar, metanın buhar reformlama reaksiyonu ve birincil su gazı reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonların endotermik doğası yüksek sıcaklıklarda gazlaştırma işlemlerinin sonunda nihai

gazlı ürünlerdeki CO miktarlarının artmasıyla sonuçlanmıştır. Sonuçlar 0,5 mL dk⁻¹ hidrolizat akış hızı ve 900°C sıcaklığın, yüksek gazlaştırma ve hidrojen verimi için optimum reaksiyon koşulları olduğunu göstermektedir. Tüm gazlaştırma deneylerinde oluşan H₂S, CdS olarak çöktürülmüş ve CdS miktarı, 0,042–0,048 g arasında belirlenmiştir.

Kömür, ham biyokütle, biyokütle hidrolizatlarının tek başlarına kömürle birlikte gazlaştırılmalarından elde edilen toplam gaz hacimleri ve gaz bileşimleri Çizelge 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.13. Çan Kömürü, kenaf, sorgum, kenaf hidrolizatı, sorgum hidrolizatı ve bunların birlikte gazlaştırılmasından elde edilen gazların hacimleri (Proses koşulları: 900°C; 0,5 mL dk⁻¹ akış hızı)

	Toplam gaz hacmi (mL)	Gaz bileşimi (mL)			
		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
Kömür	1649±27	1123±16	208±9	272±11	48±5
Ham Kenaf	330±8	262±8	22±3	40±7	6±1
Ham sorgum	360±10	236±7	53±7	32±5	9±1
Kömür/ kenaf	2820±24	1985±19	327±11	454±13	54±6
Kömür/sorgum	2729±98	1949±42	333±22	409±25	46±6
Kenaf hidrolizat	456±16	399±10	29±3	23±3	5±1
Sorgum hidrolizat	410±13	369±7	24±3	12±2	5±1
Kömür/kenaf hidrolizat	3060±27	2245±24	415±20	447±26	73±6
Kömür/sorgum hidrolizat	3180±53	2282±29	338±23	355±28	86±8

Tüm gazlaştırma deneylerinde gaz karışımı içindeki oranı en yüksek olan gazın hidrojen (%67,1–%79,4) olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek toplam gaz hacmi (3180 mL) ve hidrojen gazı hacmi (2282 mL) kömür ve sorgum hidrolizatının birlikte gazlaştırılmasından elde edilmiştir. Ham kenaf ve kenaf hidrolizatının tek başlarına gazlaştırılmalarından elde edilen toplam gaz hacimleri sırasıyla 330 mL ve 410 mL've hidrojen gazı hacimleri sırasıyla 262 ve 399 mL'dir. Sorgum ham biyokütlesi ve sorgum hidrolizatının tek başlarına gazlaştırılmaları sonucu oluşan toplam gaz hacimleri ise sırasıyla 360 mL ve 410 mL ve hidrojen gazı hacimleri sırasıyla 236 mL ve 369 mL'dir. Sonuçlar

biyokütleyle uygulanan hidroliz işleminin biyokütlenin yüksek sıcaklıkta gazlaştırma ve hidrojen üretimi etkinliğini arttırdığını göstermektedir. Kömürün kenaf hidrolizatı ile birlikte gazlaştırılmasından elde edilen toplam gaz hacminin (3060 mL) de ham kenaf ile birlikte gazlaştırılmasından elde edilenden 240 mL daha fazla olduğu görülmektedir (2820 mL). Ayrıca hidroliz çözeltisi ile yapılan gazlaştırmada elde edilen hidrojen gazının hacmi (2245) ham kenaf biyokütlesi ile birlikte gazlaştırmada elde edilenden (1985 mL) daha fazladır. Benzer durum sorgum biyokütle hidrolizatı ile yapılan birlikte gazlaştırma deneyi için de geçerlidir. Sorgum hidrolizatı ile yapılan birlikte gazlaştırmadan elde edilen toplam gaz miktarı (3180 mL), sorgum katısı ile yapılan birlikte gazlaştırmadan 451 mL daha fazla olmuştur (2729 mL). Ayrıca katı sorgum yerine hidrolizat çözeltisi kullanıldığında elde edilen ürün gazının gazın hidrojen miktarı da 1949 mL'den 2282 mL'ye yükselmiştir. Bu sonuçlar göstermektedir ki, birlikte gazlaştırma prosesinde de biyokütlenin işlenmeden kullanılması yerine hidroliz edilerek kullanılması, hem toplam gaz hacmi açısından hem de hidrojen verimi açısından daha iyi sonuçlar vermektedir.

4.3.3. Kömür/Biyokütle Hidrolizatlarının Birlikte Gazlaştırmasına Farklı Katalizörlerin Etkisi

Çalışmanın bu bölümünde, daha önce gazlaştırma işlemlerine kullanılan katalizörlerin hidrolizat çözeltisi birlikte gazlaştırmaya olası etkileri incelenmiştir. Bu amaçla daha önce gazlaştırmadaki etkinliği belirlenmiş olan Na_2CO_3 , Fe_2O_3 ve NiCl_2 katalizörleri kömür içerisine toplam organik madde miktarının %3'ü olacak şekilde eklenmiş ve 20,0 mL hidroliz çözeltisi sisteme gönderilerek gazlaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Katalizör varlığında yapılan birlikte gazlaştırma deneylerinin sonuçları Çizelge 4.14'te verilmiştir.

Çizelge 4.14. Sorgum hidrolizati ile Çan kömürünün farklı katalizörler kullanılarak birlikte gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürünlerin dağılımları (Proses koşulları: 0,5 mL dk⁻¹ hidrolizat akış hızı; 900°C sıcaklık)

Katalizör	Toplam	Gaz Bileşimi (mL)			
	Gaz hacmi(mL)	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
–	3180±53	2282±29	338±23	86±8	355±28
Fe ₂ O ₃	3330±30	2421±21	373±15	90±6	450±15
Na ₂ CO ₃	3480±40	2537±29	341±13	70±5	532±17
NiCl ₂	3270±34	2358±24	445±11	52±3	415±11

Deney sonuçları incelendiğinde katalizör kullanımının, hidrolizat ile birlikte gazlaştırma deneyleri sonucunda elde edilen gaz hacmi ve hidrojen verimine pozitif bir etki sağladığı görülmüştür. Sorgum hidrolizati ile yapılan birlikte gazlaştırmada katalizör kullanılmaksızın elde edilen toplam gaz hacmi 3180 mL'dir. Fe₂O₃ katalizörü varlığında bu değer 3330 mL'ye (150 mL artış), Na₂CO₃ katalizörü varlığında ise 3480 mL'ye (300 mL fark) yükselmiştir. Hidrojen verimleri açısından ise her iki katalizör kullanımı da yaklaşık %2 lik verim artışına sebep olmuştur.

4.4. Kömürün Çeşitli Atıklarla Birlikte Gazlaştırılması

Kömürün ve sorgum biyokütlesinin hidroliz işlemi sonrasında kalan katı atık (HA) ile ve 250°C'de sub-kritik su ortamında yapılan hidrotermal gazlaştırma sonrası kalan atık (HTA) ile birlikte gazlaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kömür/atık karışımları ağırlıkça %25 katı atık içerecek şekilde hazırlanmış ve 900°C'de 0,5 mL dk⁻¹ su akış hızında gazlaştırılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.15'de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Çan kömürünün hidroliz katı atığı ve hidrotermal gazlaştırma atığı ile birlikte gazlaştırılmasından elde edilen gazların hacimleri (Proses koşulları: 0,5 mL dk⁻¹ su akış hızı; 900°C sıcaklık)

	Toplam gaz (mL)	Gaz bileşimi (mL)			
		H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
HA*	597±13	408±11	131±8	15±1	43±4
Kömür	1649±27	1123±16	208±9	48±5	272±11
HA/kömür	2790±30	2012±22	446±12	64±8	273±14
HTA**	530±12	352±9	108±6	16±1	52±4
HTA/Kömür	3620±32	2396±26	547±17	210±10	460±14

*Hidroliz katı atığı; **Hidrotermal gazlaştırma atığı

Kömür ve hidroliz atığının karışımındaki miktarları tek başlarına gazlaştırıldığında elde edilen gaz hacimleri toplamı 2246 mL iken, kömür / hidroliz atığı karışımının birlikte gazlaştırılmasından elde edilen toplam gaz hacminden 2790 mL'dir. Hidroliz atığı ile birlikte gazlaştırmadan elde edilen toplam gaz hacmi, bileşenlerin tek başlarına gazlaştırılmalarından elde edilenden 544 mL fazla olmuştur. Ayrıca birlikte gazlaştırmadan elde edilen hidrojen gazının hacmi de (2012 mL), karışımların tek başlarına gazlaştırılmalarından elde edilenden (1531 mL) 481 mL daha fazladır. Bu sonuçlar göre hidroliz atık ile birlikte gazlaştırmının sinerjik etkileri olduğunu göstermiştir. Artan hidrojen gazı miktarı, hidroliz atığının su gaz- değişim vb. hidrojen üretim reaksiyonları üzerinde etkileri olan inorganik bileşenlerinin katalitik etkilerine bağlanmıştır. Hidrolizat atıkları çözünmemiş organik katı ve organik bileşenlerin ısı ile bozunması sonucu oluşmuş yüksek oranda karbon içeren bileşenlerden oluşur. Selüloz ve hemiselüloz daha kolay hidrolize uğradığından, hidroliz sonrası kalan katının özellikle lignin içeriği bakımından oldukça zengin olduğu bilinmektedir (Donohe ve ark. 2008). Ayrıca karbon içeriği kömüre nazaran daha yüksektir. Dolayısıyla, kömür / atık karışımının karbon içeriği, aynı miktarda kömürün karbon içeriğinden daha

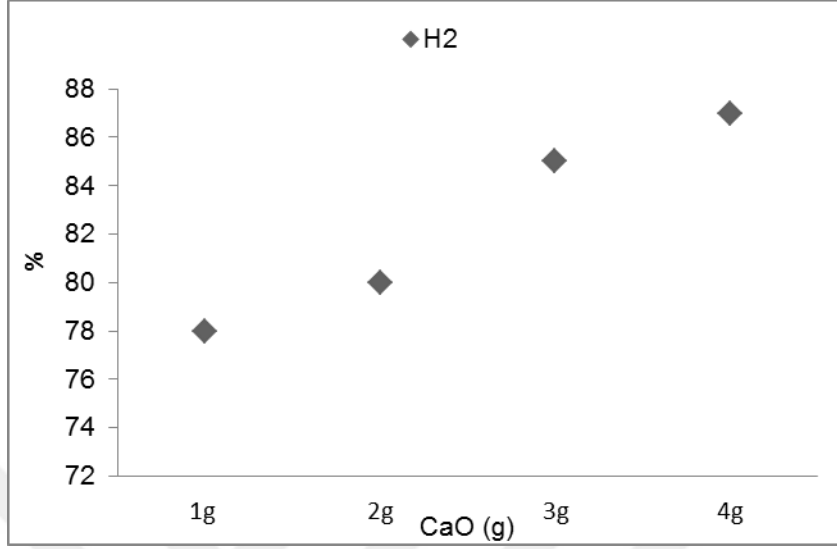
yüksektir. Bu durum gazlaştırma veriminde karbon dönüşümü açısından artışa neden olmuş olabilir. Ayrıca gazlaştırma sonrası ısıtma işlemine uğrayan çarın yapısının işlenmemiş biyokütleyle nazaran daha gözenekli bir hale gelmesi, gazlaşma reaksiyonları için mevcut yüzey alanını arttırmakta ve biyokütleyi daha reaktif hale getirmektedir. Hem gazlaşma verimi hem de hidrojen üretimindeki artış hidroliz işleminden sonra kalan katının bu özelliklerine atfedilebilir. CO, karbonun kısmi oksidasyon reaksiyonu ve karbonun H₂O ile su-gaz reaksiyonu ile üretilir. Gazlaştırma işleminden elde edilen gaz karışımındaki CO yüzdesi, % 16,6'dır ve bu, kömürün bireysel gazlaştırmasından (% 12,6) elde edilenden daha yüksektir. Ayrıca üretilen CO hacmi, atık ve kömürün bireysel gazlaştırmasından elde edilen CO miktarlarının toplamından daha yüksektir. Hidrojen üretimi için su-gaz değişim reaksiyonunda CO tüketilmesine rağmen, karbon dönüşümlerindeki artış, hidrojenin yanı sıra ürün gazı karışımının CO içeriğinde de artışa neden olmuştur. Öte yandan, karışımda gazlaşan karbon miktarı daha yüksek olmasına rağmen, gaz karışımının CO₂ içeriği birlikte gazlaştırmada daha az olmuştur. Bireysel kömür ve atık gazlaştırma işlemlerinden elde edilen CO₂ hacimlerinin toplamı 315 mL iken ortak gazlaştırma işleminden elde edilen CO₂ hacmi 273 mL'dir. Farklı gazlaştırma işlemleri arasında gaz karışımlarının CH₄ oranları arasında belirgin bir fark gözlenmemiştir ancak artan karbon dönüşümlerine bağlı olarak, birlikte gazlaştırmada oluşan CH₄ hacminde bir miktar artış gözlenmiştir. Hidrolizat çözeltisi ve kömürün birlikte gazlaştırılmasının gaz verimi, %71 H₂ ile 3180 mL'dir; bu miktar kömür/atık karışımından elde edilenden 385 mL daha yüksektir.

Gazlaştırmada kullanılan diğer atık olan sub-kritik hidrotermal gazlaştırma atığı (HTA), sorgum biyokütlesinin (6g) sabit yataklı yüksek basınç reaktöründe, 10 mL su ile 250°C sıcaklıkta ve 2 MPa basınç altında sub-kritik su koşullarında 1 saat süre ile gazlaştırılmasından sonra reaktörde kalan katının süzülerek kurutulması yoluyla elde edilmiştir. HTA'nın kömür/HTA karışımındaki miktarı tek başına gazlaştırıldığında 530 mL toplam gaz ve %66 H₂ oranı ile 352 mL hidrojen gazı elde edilmiştir. HTA ve kömürün karışımındaki oranları tek başlarına

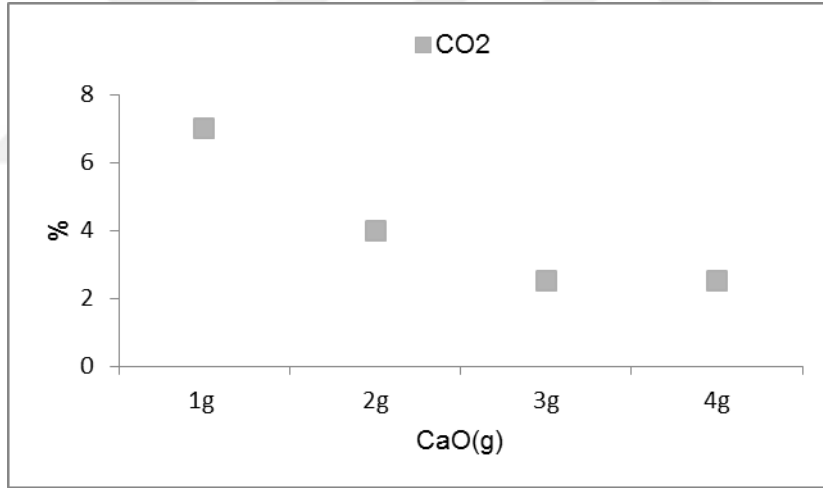
gazlaştırıldığında oluşan gaz karışımlarının hacimsel toplamı 2179 mL'dir. HTA/kömür karışımlarının birlikte gazlaştırılmasından ise toplam 3620 mL gaz elde edilmiştir. Ayrıca bileşenlerin tek başlarına gazlaştırılmalarından elde edilen hidrojen gazlarının toplamı 1475 mL iken, birlikte gazlaştırmadan elde edilen hidrojen gazı hacmi 2396 mL'dir. Bu sonuçla, HTA ve kömür arasında da, hidroliz atığı ile yapılan birlikte gazlaştırmada olduğu gibi, toplam gaz hacmini ve hidrojen üretimini önemli ölçüde arttıran benzer nedenlere dayalı sinerjik etkilerin bulunduğunu göstermektedir.

4.5. Birlikte Gazlaştırmada CO₂ Tecridi

Çalışmanın bu bölümünde gazlaştırma sonucu oluşan CO₂ gazının CaO adsorbanı ile reaksiyona sokularak CaCO₃ şeklinde tutulması ve böylece oluşan gaz karışımlarının CO₂ içeriğinin minimize edilerek proses sonucu atmosfere CO₂ salınımının önüne geçilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, 1,0g, 2,0g; 3,0g ve 4,0g CaO reaktörün sıcaklığı gazlaştırma bölgesine nazaran daha düşük olan bölgesine (500°C–600°C) yerleştirilmiştir ve %25 sorgum içeren Çan kömürü/sorgum karışımlarının 900°C'de gazlaştırılması sonucu üretilen gazın CaO üzerinden geçmesi sağlanmıştır. Sonuçlar gaz karışımlarının H₂ ve CO₂ içerikleri açısından değerlendirilmiştir (Şekil 4.21, Şekil 4.22). Farklı miktarlarda CaO'nun adsorban olarak kullanıldığı deneylerde, adsorban miktarındaki artışla birlikte gaz karışımının CO₂ oranının azaldığı gözlemlenmiştir. Adsorban oranının 1:1 den 3:1'e çıkarılması sonucunda gaz karışımının %7 olan CO₂ oranı %2'ye azalırken, hidrojen gazının oranı ise %78'den %85'e yükselmiştir.



Şekil 4.21. CaO miktarının ürün gazının H₂ oranına etkisi.

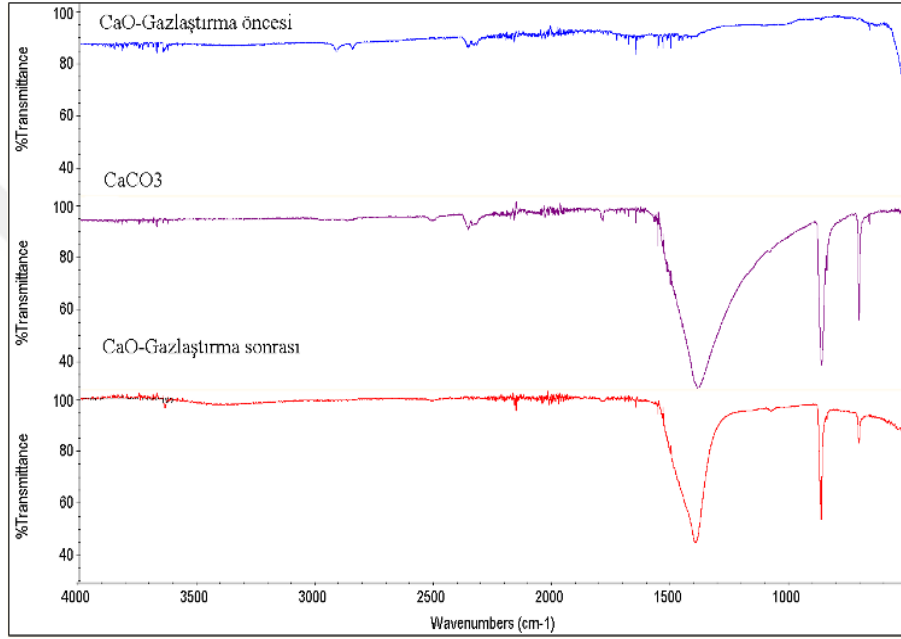


Şekil 4.22. CaO miktarının ürün gazının CO₂ oranına etkisi.

Ancak, adsorban miktarı 3:1'den 4:1'e çıkarıldığında karışımın CO₂ ve H₂ oranlarında herhangi bir değişiklik olmamıştır. Sonuç olarak, sorgum/kömür karışımlarının 900°C'de gazlaştırılmasında uygun sıcaklık bölgesine yerleştirilen karışım ile 3:1 (g_{CaO}/g_{sorgum/kömür}) ağırlık oranına sahip CaO ile, oluşan ürün

gazındaki CO₂ oranı %2'ye kadar düşürülmüş ve yüksek verimde hidrojen (%87) üretimi gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.23'te gazlaştırma öncesi CaO, standart CaCO₃ ve gazlaştırma sonrası CaO'nun FTIR spektrumları karşılaştırılmaktadır.



Şekil 4.23. Gazlaştırma öncesi CaO, gazlaştırma sonrası CaO ve CaCO₃'ün FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması (3g CaO, 900 °C)

Gazlaştırma öncesi CaO ve gazlaştırma sonrası CaO'nun FTIR spektrumları belirgin derecede farklıdır. Standart CaCO₃'e ait FTIR spektrumunda 1450 cm⁻¹ civarı gözlenen geniş bant karbonat oksijeninin Ca ile yaptığı bağı gösteren karakteristik bir C–O bağına aittir (Habte ve ark., 2019). Ek olarak, 710 ve 875 cm⁻¹'de C–O bağına gösteren iki keskin bant bulunmaktadır (Habte ve ark., 2019). Gazlaştırma sonrası CaO numunesinin FTIR spektrumunda da ticari CaCO₃'le aynı şekilde bu üç karakteristik pike rastlanmıştır. Gazlaştırma öncesi ve sonrası CaO'nun FTIR spektrumlarında görülen fark CaO nun yapısının değiştiğini gösterirken, gazlaştırma sonrası CaO'nun ve ticari CaCO₃'ün benzer FTIR

spektrumlarının benzerliği, CaO nun CO₂ ile reaksiyonu sonucu CaCO₃'e dönüştüğünü kanıtlamaktadır.

4.6. Gazlaştırmaya Etki Eden Faktörlerin Yanıt Yüzey Yöntemi Kullanılarak Değerlendirilmesi

Çalışmanın bu bölümünde Çan kömürü ve sorgum katı biyokütlesinin gazlaştırılmasında gazlaştırma sistemine etki eden faktörlerin tek başlarına ve birbirleri ile olan etkileşimlerinin gazlaştırma performansına etkileri yanıt yüzey yöntemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Deneysel tasarımda kullanılan değişkenlerin kodları ve seviyeleri Çizelge 4.16'da, deneysel verilerin kodlanmış ve gerçek değerleri ile yanıtların deneysel sonuçları Çizelge 4.17'de verilmektedir.

Çizelge 4.16. Deneysel tasarımda kullanılan değişkenlerin kodları ve seviyeleri.

Faktörler	Semboller	Faktör seviyeleri		
		-1	0	1
Sıcaklık (°C)	A	700	825	950
Su akış hızı (mL dk ⁻¹)	B	0,3	1,1	2,0
Biyokütle oranı (%)	C	0	50	100

Çizelge 4.17. Box–Behnken deneysel tasarımı ve elde edilen sonuçlar.

	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Cevap 1	Cevap 2	Cevap 3	Cevap 4	Cevap 5	Cevap 6	Cevap 7
	A:Sıcaklık	B:Akış Hızı	C:Biyokütle oranı	Toplam gaz	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	%C dönüşüm	CdS
	°C	mL dk ⁻¹	%	mL	mL	mL	mL	mL	%	g
1	950	2,00	0	1449	1054	172	29	191	49	0,5
2	700	2,00	50	250	110	60	18	61	17	0,2
3	825	1,15	50	1827	1279	206	46	289	67	0,2
4	700	0,30	50	705	494	84	31	86	25	0,1
5	825	1,15	50	1815	1288	205	38	301	67	0,1
6	825	2,00	0	1117	793	143	39	141	40	0,5
7	825	2,00	100	805	563	112	22	106	30	0,0
8	825	0,30	0	1270	908	152	48	167	46	0,5
9	825	0,30	100	805	555	108	24	116	31	0,0
10	950	0,30	50	795	540	111	39	103	32	0,2
11	700	1,15	100	715	521	78	25	89	24	0,0
12	950	1,15	0	2050	1380	276	49	245	71	0,5
13	950	1,15	100	1135	805	124	17	187	40	0,0
14	825	1,15	50	1825	1277	208	49	295	69	0,2
15	700	1,15	0	695	499	87	29	72	24	0,5

Yanıtların bağımsız değişkenlerle olan matematiksel ilişkilerini belirlemek için kullanılan kuadratik model denklemleri aşağıda verilmiştir;

$$Y_1 = 1831,85 + 366,39A - 10,8B - 201,86C + 244,02AB - 219,47AC + 52,33BC - 454,34A^2 - 603,84B^2 - 235,90C^2$$

(E.4)

$$Y_2 = 67,92 + 12,58A - 0,08B - 6,81C - 5,91AB - 7,37AC + 1,63BC - 17,16A^2 - 20,16B^2 - 11,20C^2$$

(E.5)

$$Y_3 = 1284,30 + 257,66A - 8,84B - 139,76C + 201,06AB - 144,77AC + 35,23BC - 329,76A^2 - 426,26B^2 - 155,55C^2$$

(E.6)

$$Y_4 = 294,13 + 56,10A + 7,22B - 16,53C + 35,95AB - 20,06AC + 2,69BC - 80,54A^2 - 96,29B^2 - 64,68C^2$$

(E.7)

$$Y_5 = 209,03 + 43,04A + 0,29B - 27,48C + 13,83AB - 31,70AC + 7,300BC - 47,59A^2 - 60,09B^2 - 22,22C^2$$

(E.8)

$$Y_6 = 44,83 + 2,87A - 5,25B - 9,25C - 1,25AB - 6,25AC + 2,50BC - 10,23A^2 - 6,98B^2 - 4,98C^2$$

(E.9)

Burada Y_1 ve Y_2 , toplam gaz hacmi ve karbon dönüşüm verimi (KDV); Y_3 , Y_4 , Y_5 ve Y_6 ise sırasıyla hidrojen hacmi, karbon dioksit hacmi, karbon monoksit hacmi ve metan hacimlerini temsil etmektedir. A, B ve C model terimleri de sırasıyla; sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$), su akış hızı (mL dk^{-1}) ve biyokütle oranını (%) temsil etmektedir.

4.6.1. Deneysel Parametrelerin Toplam Gaz Hacmi ve Karbon Dönüşüm Verimine Etkisi

Üç bağımsız faktörün (sıcaklık, su akış hızı, biyokütle oranı) toplam gaz verimi ve karbon dönüşüm verimi üzerindeki etkileri ANOVA kullanılarak belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.18’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.18. Toplam gaz hacmi ve karbon dönüşüm verimine ait ANOVA sonuçları.

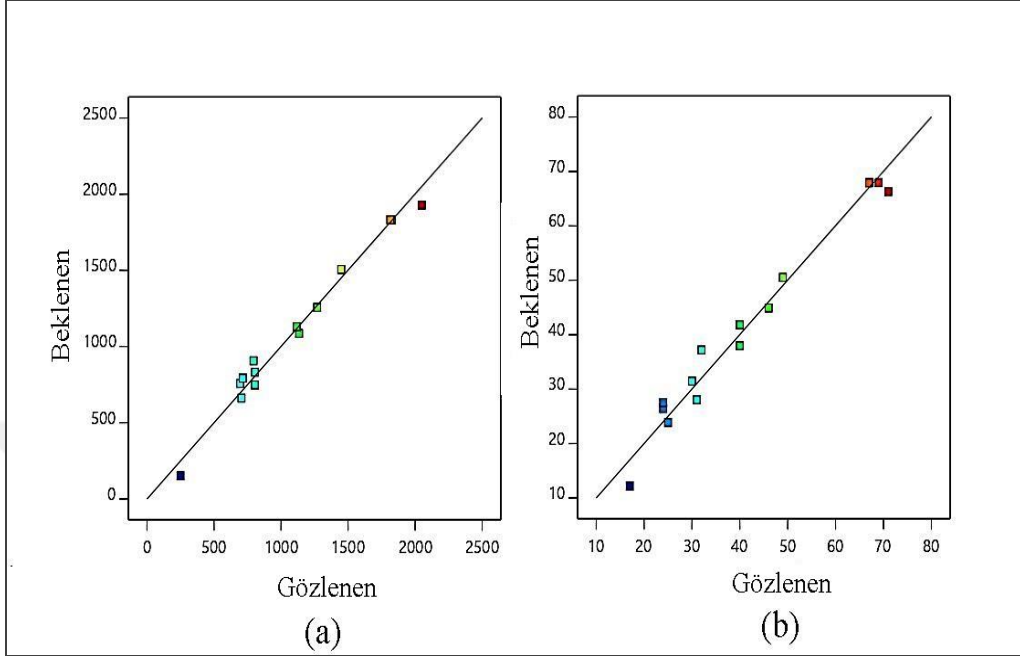
	Toplam gaz (mL)		KDV (%)	
	ANOVA			
	F-değeri	p-değeri	F-değeri	p-değeri
Model	37,72	0,0005	22,45	0,0016
A–Sıcaklık	82,28	0,0003	48,88	0,0009
B–Akış hızı	0,0723	0,7987	0,0021	0,9653
C–Biyokütle oranı	28,71	0,0030	16,45	0,0098
AB	16,57	0,0096	4,90	0,0777
AC	17,54	0,0086	9,96	0,0252
BC	1,00	0,3622	0,4883	0,5159
A²	62,82	0,0005	45,13	0,0011
B²	110,96	0,0001	62,29	0,0005
C²	14,54	0,0125	16,53	0,0097
R² Değerleri				
R²	0,9855		0,9759	
Ayarlanmış R²	0,9594		0,9324	
Beklenen R²	0,7611		0,6108	

Toplam gaz veriminin ANOVA sonuçları oluşturulan modelin toplam gaz hacmi yanıtını değerlendirmede 37,2 F değeri ile anlamlı olduğunu göstermektedir. 0,05'ten küçük p-değerlerine sahip model terimleri anlamlı olarak değerlendirilmektedir. Bu durumda A, C, AB, AC, A², B², C² toplam gaz hacminde etkili olan anlamlı model terimleridir. 0,10 'den büyük p-değerleri ise model

terimlerinin anlamlı olmadığını gösterir. ANOVA sonuçları, birlikte gazlaştırmada sıcaklık ve biyokütle oranının toplam gaz verimi üzerindeki etkisinin anlamlı olduğunu ancak suyun akış hızının etkisinin diğerlerine nazaran daha az etkili olduğunu göstermektedir. Bağımsız değişkenlerin arzu edilen cevaplar üzerindeki etkilerinin birbirlerine bağımlılığına etkileşim adı verilmektedir (Montgomery, 1960). Faktörler arasındaki etkileşimler, üçüncü bir değişkenin bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi etkilediğini gösterir. “AB” modeli terimi, su akış hızının sıcaklıkla etkileşimi ile ilgilidir ve akış hızı ile sıcaklık arasında bir etkileşim etkisi olduğu anlamına gelir. Bu terimin anlamlı bulunması, su akış hızının toplam gaz hacmi üzerindeki ana etkisinin önemsizliğine karşın gözlemlenmesine karşın, sıcaklık ile arasındaki etkileşimlerin bu etkiyi belirgin hale geldiğini göstermektedir.

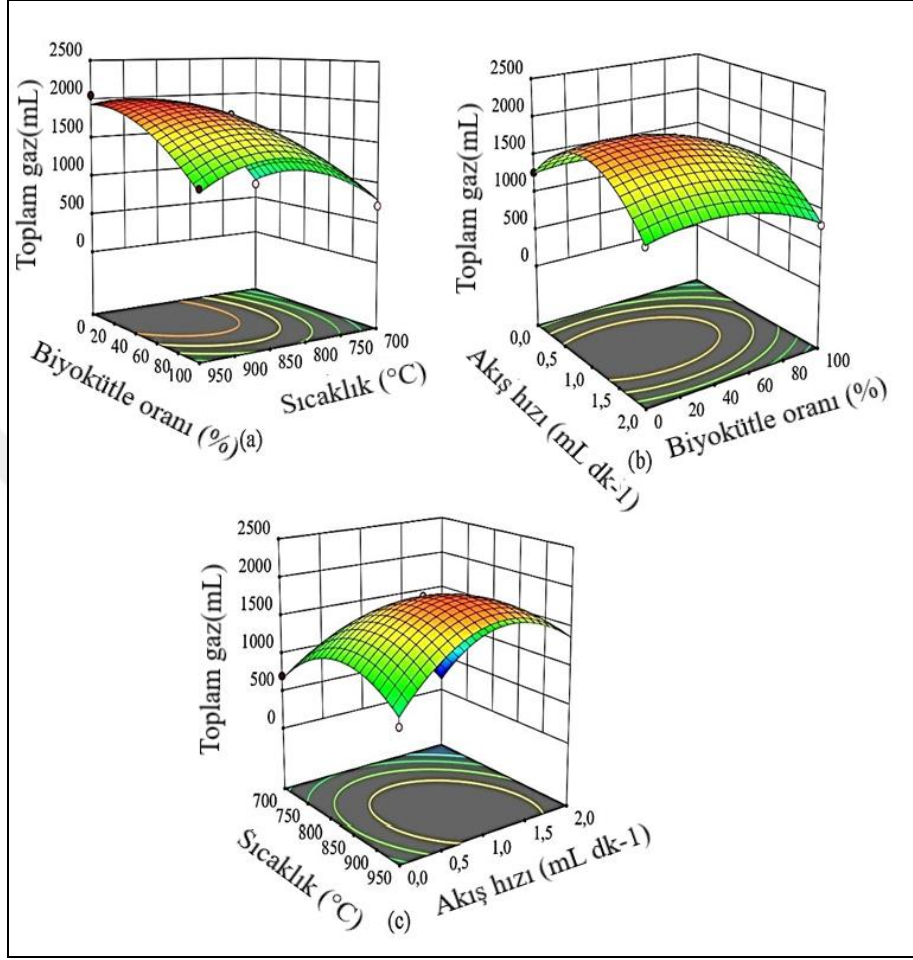
Karbon dönüşüm verimine ait ANOVA sonuçları, önerilen modelin karbon dönüşüm verimini değerlendirmek için anlamlı olduğunu göstermiştir (F: 22,45 ve p: 0,0016). Karbon dönüşüm veriminde etkili olan model terimleri ise sırasıyla A, C, AC, A², B², C²'dir. Sonuçlar karbon dönüşüm verimi üzerindeki ana etkisi anlamlı olan sistem değişkenlerinin sıcaklık ve biyokütle oranı olduğunu göstermiştir.

Regresyon katsayılarının (R^2) değerleri, verilerin uygun regresyon çizgisine ne kadar yakın olduğunu ve model ile değişken arasındaki ilişkinin gücünü istatistiksel olarak ölçer. Toplam gaz hacmi ve karbon dönüşüm verimi için hesaplanan R^2 değerleri de Çizelge 4.20'de yer almaktadır. R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri, toplam gaz hacmi için sırasıyla 0,9855 ve 0,9534; karbon dönüşüm verimi için ise sırasıyla 0,9759 ve 0,9324 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, önerilen denklemin toplam gaz hacmi ve karbon dönüşüm verimi ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi değerlendirmek için uygun olduğunu göstermektedir. Toplam gaz hacmi ve karbon dönüşüm verimi cevaplarının beklenen ve gözlenen değerlerine ait grafikler Şekil 4.24(a) ve 4.24(b)'de verilmiştir.



Şekil 4.24. Toplam gaz hacmi (a) ve karbon dönüşüm veriminin (b) beklenen ve gözlenen değerler grafikleri.

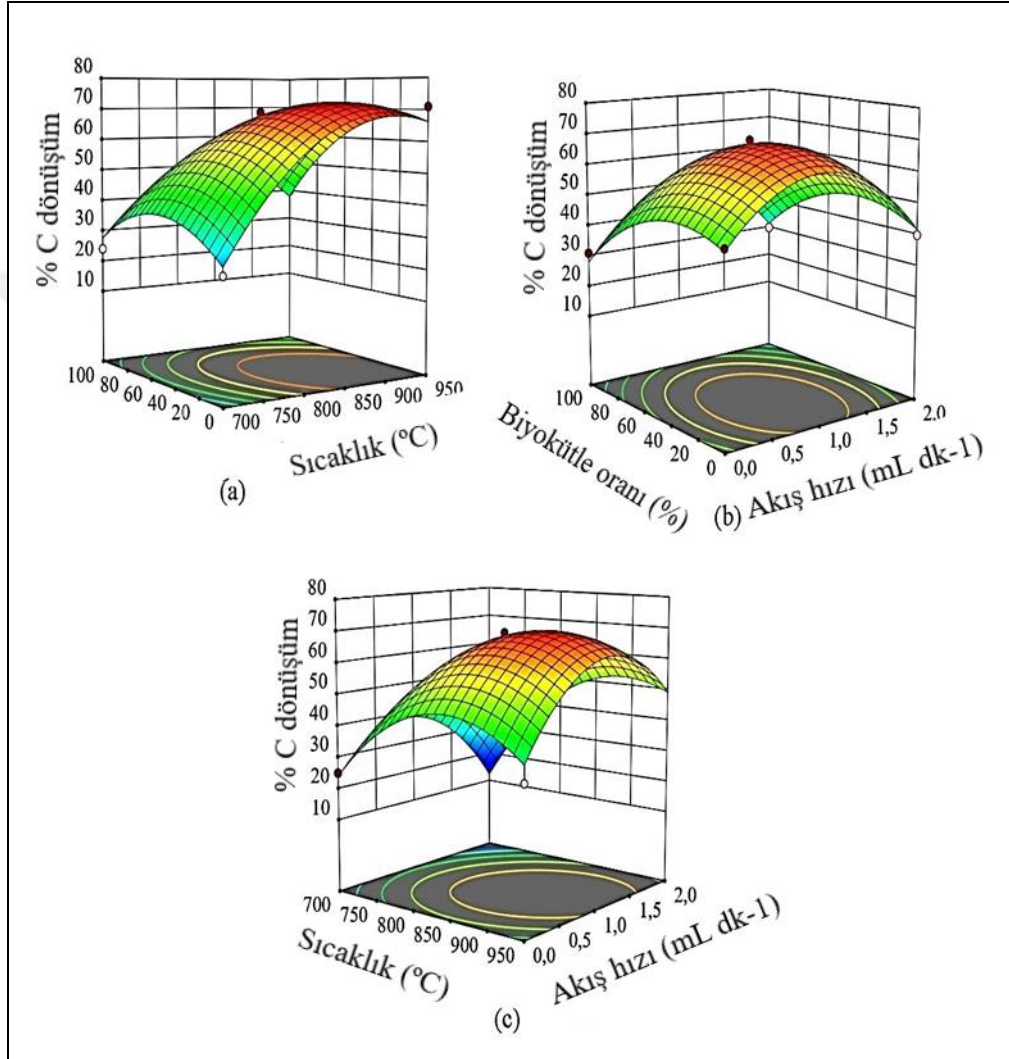
Bağımsız değişkenlerin istenen cevabı nasıl etkilediğini anlamak için Eşitlik (4) ve Eşitlik (5)'e bağlı 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri elde edilmiştir. Eşitlik (4) toplam gaz hacmi ile ve Eşitlik (5) ise karbon dönüşüm verimi ile ilgilidir. Eşitlik (4) ve (5)'de "A" model teriminin pozitif katsayı değerleri, sıcaklıkta meydana gelecek artışın üretilen toplam gazın hacmini ve karbon dönüşüm verimini artacağını göstermektedir. Toplam gaz hacminin ve karbon dönüşüm veriminin sıcaklığa, kömür/biyokütle karışımlarının biyokütle oranına ve su akış hızına karşı çizilen 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'de verilmiştir.



Şekil 4.25. Toplam gaz hacmine (mL) ait 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri;
 a) sıcaklık (°C) ve biyokütle oranı (%) sabit akış hızında (1,1 mL dk⁻¹)
 b) biyokütle oranı (%) ve akış hızı (mL dk⁻¹) sabit sıcaklıkta (888°C)
 c) sıcaklık (°C) ve akış hızı (mL dk⁻¹) sabit biyokütle oranı (%25).

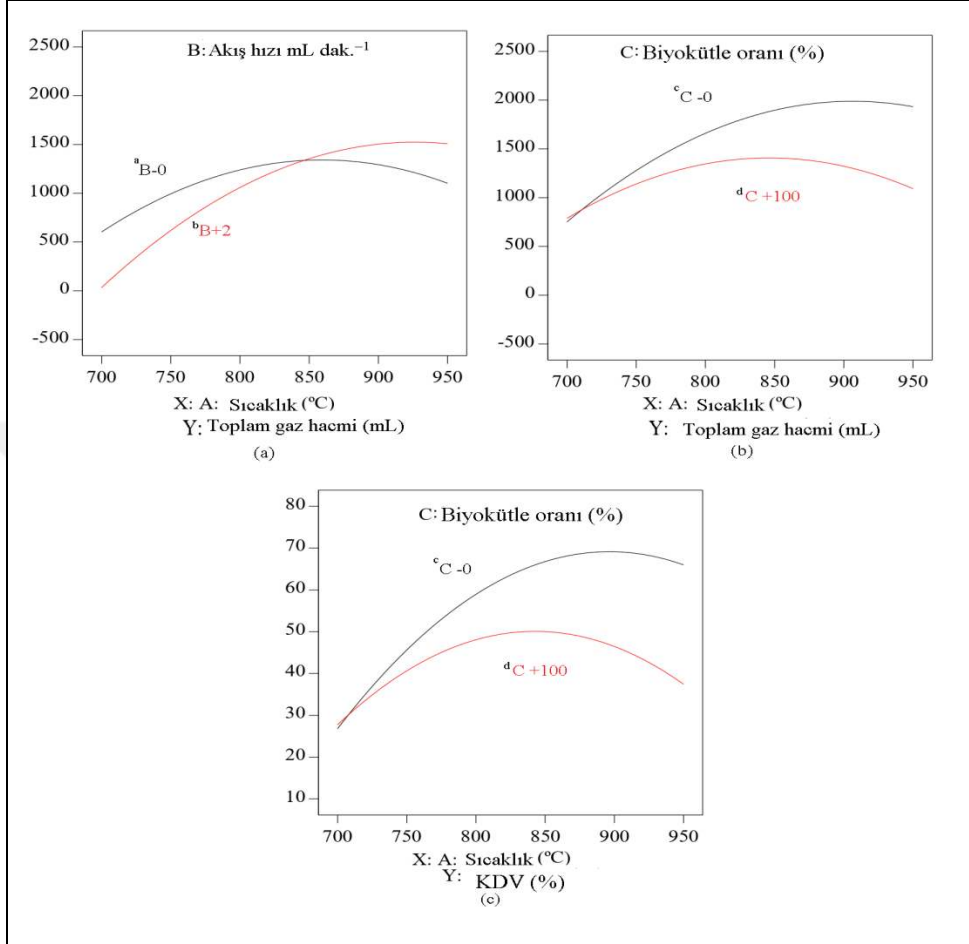
Sıcaklık, gazlaştırma proseslerini etkileyen temel değişkenlerden biridir ve gazlaştırma reaksiyonlarının termodinamik davranışına bağlı olarak gazlaştırma performansını etkiler. Sıcaklık artışı, piroliz, buhar reformlama ve hidrokarbonların parçalanması gibi endotermik reaksiyonları destekleyerek karbon dönüşüm veriminde artışa neden olmaktadır. Gazlaştırma işleminde elde edilen toplam gaz hacmi, doğrudan karbon dönüşüm verimi ile ilgilidir ve sıcaklıktaki artışla birlikte

karbon dönüşümü arttıkça, toplam gaz hacmi de artar [Şekil 4.25 (a), 4.25 (c), 4.26 (a), 4.26(c)].



Şekil 4.26. Karbon dönüşüm verimine ait 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri (%);
a) sıcaklık (°C) ve biyokütle oranı (%) sabit akış hızında (1,1 mL dk⁻¹);
b) biyokütle oranı (%) ve akış hızı (mL dk⁻¹) sabit sıcaklıkta (888 °C)
c) sıcaklık (°C) ve akış hızı (mL dk⁻¹) sabit biyokütle oranında (%25).

Akış hızının hem toplam gaz verimi hem de karbon dönüşümleri üzerindeki ana etkisinin, sıcaklık ve biyokütle oranı parametrelerinden daha az anlamlı olduğu belirlenmiştir. Ancak, Eşitlik (4) ve eşitlik (5) te “B” terimlerinin negatif kat sayı değerleri, su akış hızındaki artışın, toplam gaz hacmi ve karbon dönüşümleri üzerinde pozitif bir etkisinin olmayacağını göstermektedir. Ayrıca ANOVA sonuçlarına göre “AB” model teriminin anlamlı bulunması akış hızının tek başına anlamlı olmayan ana etkisinin sıcaklıkla etkileşim ile birlikte anlamlı hale geldiğini göstermektedir. Su akış hızı ve sıcaklık etkileşimi Şekil 4.27 (a) 'da gösterilmektedir. Akış hızının yüksek seviyelerinde (B+2), sıcaklığın toplam gaz hacmi üzerindeki etkisi düşük seviyelerden daha fazladır. Daha yüksek bir toplam gaz hacmi elde etmek için, özellikle 850°C'den sonraki sıcaklıklarda, daha yüksek akış hızları gerekmektedir. Kömür/biyokütle karışımının biyokütle oranının hem toplam gaz hacmi hem de karbon dönüşüm verimi üzerindeki etkileri anlamlı bulunmuştur. Biyokütlenin uçucu bileşen içeriği kömürden fazladır. Biyokütlenin yüksek reaktivitesinin bir sonucu olarak içeriğindeki uçucu bileşenler hızla serbest radikallere dönüşür ve bu radikaller ayrışma, oksidasyon ve gazlaşma reaksiyonlarını artırır. Dolayısıyla karbon dönüşümü karışımın biyokütle oranının artmasıyla artma eğilimindedir. Bununla birlikte bu etki belirli bir bileşimin (% 25) altında gözlenmektedir (Şekil 4.25 (a); 4.25 (b); 4.26 (a); 4.26 (b)). Biyokütle aynı zamanda kömürden daha az sabit karbon içerir. Bu nedenle karışımın belirli bir miktarındaki biyokütle oranının artışı, gazlaşan maddenin sabit karbon içeriğinin azalmasına neden olur. Dolayısıyla reaksiyona giren karbon miktarı azalır ve karbon dönüşüm verimi ve toplam gaz hacminde azalma meydana gelir. Biyokütle oranının toplam gaz hacmi ve karbon dönüşüm verimi üzerindeki ana etkilerinin yanı sıra sıcaklıkla olan birleşik (etkileşim) etkilerinin de de toplam gaz hacmi ve karbon dönüşüm verimi üzerinde anlamlı olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.18; Şekil 4.27)



Şekil 4.27. Toplam gaz hacmi ve karbon dönüşüm verimi için etkileşim grafikleri
a) sıcaklık ve akış hızı etkileşiminin toplam gaz hacmine etkisi; b)
sıcaklık biyokütle oranı etkileşiminin toplam gaz hacmine etkisi; c)
sıcaklık biyokütle oranı etkileşiminin karbon dönüşüm verimine etkisi.

Etkileşim grafikleri, sıcaklık artışı ile meydana gelen toplam gaz hacmi ve karbon dönüşüm verimi artışlarının kömür/biyokütle karışımlarının biyokütle oranlarının düşük seviyelerinde (C-0) daha fazla olacağını göstermektedir (Şekil 4.27)

4.6.2. Deneysel Parametrelerin Hidrojen Gazı Üretimine Etkisi

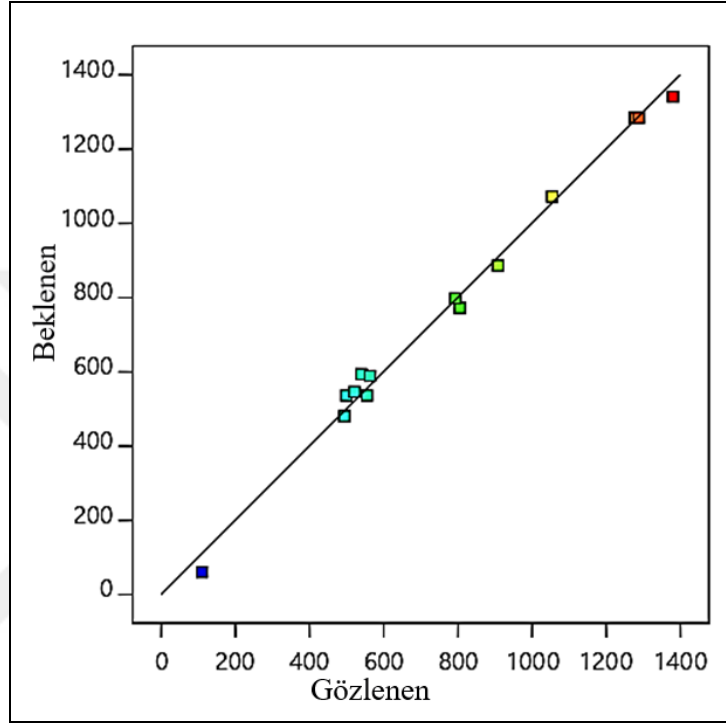
Yapılan tüm deneylerden edilen ürün gazı içeriği H_2 , CO, CO_2 ve CH_4 'ten oluşmaktadır ve bu karışımın ana ürünü tüm deney koşullarında H_2 (%67–%74) olmuştur. Gazlaştırmadan üretilen hidrojen hacmine ait ANOVA sonuçları Çizelge 4.19 'da verilmiştir.

Çizelge 4.19. H_2 hacmine ait ANOVA sonuçları.

ANOVA		
	F-değeri	p-değeri
Model	92,92	< 0,0001
A–Sıcaklık ($^{\circ}C$)	197,77	< 0,0001
B–Akış hızı ($mL\ dk^{-1}$)	0,2329	0,6497
C–Biyokütle oranı(%)	66,89	0,0004
AB	54,66	0,0007
AC	37,09	0,0017
BC	2,20	0,1984
A^2	160,83	< 0,0001
B^2	268,73	< 0,0001
C^2	30,74	0,0026
R^2 değerleri		
R^2	0,9941	
Ayarlanmış R^2	0,9834	
Beklenen R^2	0,8962	

Hidrojen gazı için üretilen quadratik model, 92,9 F-değeri ve oldukça küçük olasılık değeri ile anlamlı bulunmuştur (p-değeri <0,0001). R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri sırasıyla 0,9941 ve 0,9834 olarak hesaplanmıştır. Beklenen R^2 değeri (0,8962) düzeltilmiş R^2 (0,9834) ile makul bir uyum içindedir (yani, fark 0,2'den azdır). Bu sonuçlar, önerilen denklemin bağımsız değişkenler ve hidrojen gazı hacmi arasındaki ilişkiyi değerlendirmek için uygun olduğunu göstermektedir.

Deneyisel sonuçların beklenen ve gözlenen değerleri grafiği Şekil 4.28’da gösterilmektedir.



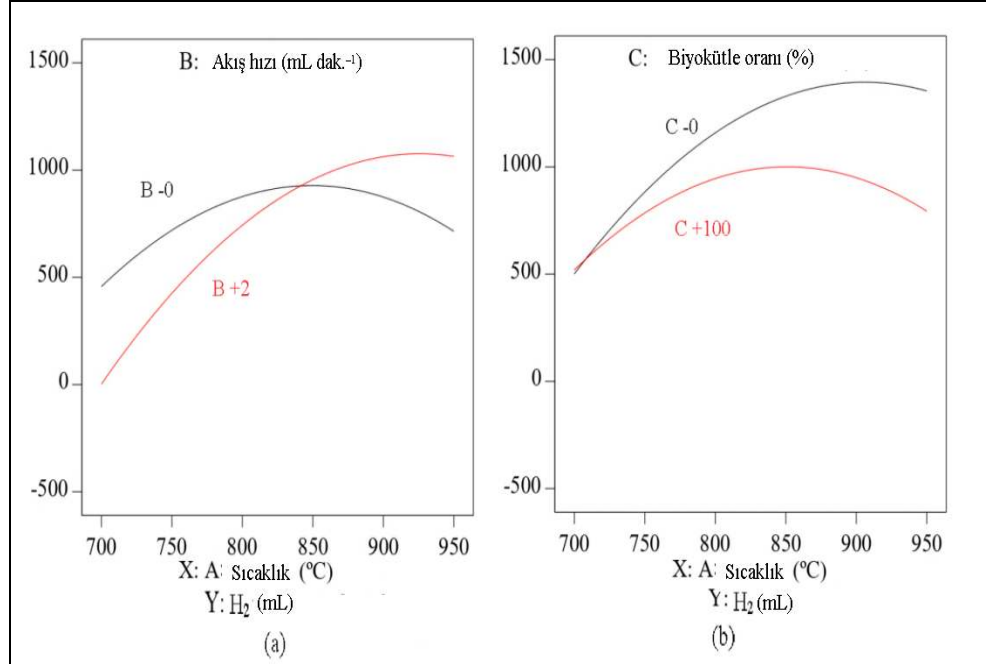
Şekil 4.28. Hidrojen hacminin beklenen ve gözlenen değerler grafiği.

ANOVA sonuçlarına göre, üretilen hidrojen gazı hacminin miktarında etkisi anlamlı olan model terimleri sırasıyla A, C, AB, AC, A^2 , B^2 ve C^2 'dir (Çizelge 4.19).

Bağımsız parametrelerin hidrojen hacmine olan bağıl etkileri Eşitlik 6 kullanılarak değerlendirilmiştir. Eşitlikte “A” teriminin pozitif katsayı değeri, proses sıcaklığındaki artışın üretilen hidrojen gazı hacminde pozitif bir etkisi olduğunu ve çalışma sıcaklığındaki artışın, hidrojen üretiminde artışa yol açacağını göstermektedir. Eşitlikte su akış hızı (B) ve kömür / biyokütle karışımının biyokütle oranı (C) katsayılarının negatif olması ise, bu deneysel parametrelerin değerlerindeki artışın hidrojen gazı hacmini azaltacağını göstermektedir. ANOVA

sonuçları tek başına su akış hızının hidrojen üretimi üzerindeki etkisinin anlamlı olmadığını göstermiştir ancak su akış hızının sıcaklıkla olan etkileşimi (AB) anlamlı bulunmuştur. Eşitlik 6'da AB'nin pozitif değeri, sıcaklık ve akış hızı arasındaki etkileşimin, hidrojen üretimi üzerinde pozitif etkiye sahip olduğunu gösterirken, sıcaklık ve biyokütle oranı arasındaki etkileşimin, hidrojen üretimini olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir.

Bağımsız değişkenlerin birbirleri ile olan etkileşimlerinin hidrojen gazı oluşumundaki etkilerini gösteren etkileşim grafikleri ayrıca şekil 4.29'da gösterilmektedir.

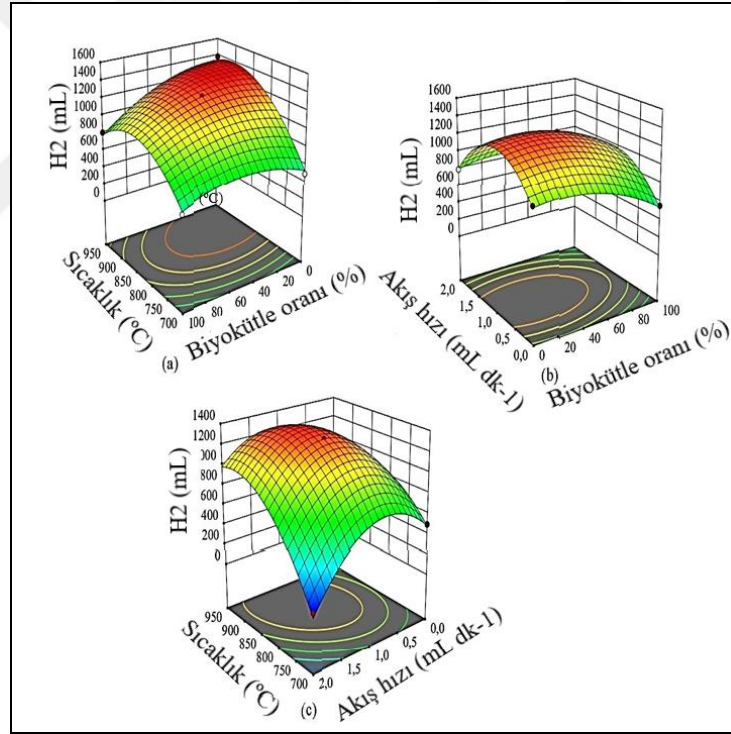


Şekil 4.29. Hidrojen gazı hacmi için a) sıcaklık akış-hızı etkileşimi; b) sıcaklık-biyokütle oranı etkileşimi

Şekil 4.29'daki etkileşim grafiği sıcaklığın hidrojen gazı hacmindeki ana etkilerinin yanı sıra akış hızı ve biyokütle oranı ile etkileşim etkilerinin de bulunduğunu göstermektedir. Şekil 4.29(a) akış hızının yüksek seviyelerinde

(B+2), şekil 4.29 (b) ise biyokütle oranının düşük seviyelerinde (C=0) sıcaklık artışı ile hidrojen gazı hacmindeki artış ivmesinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Hidrojen hacmi için (Y_3) üretilen eşitlikte “B” model teriminin mutlak katsayısı (8,84), sırasıyla sıcaklık ve biyokütle oranını temsil eden “A”(257,66) ve “C”(139,76) terimlerinin katsayılarından göreceli olarak oldukça düşüktür. Bu fark su akış hızının hidrojen üretimindeki etkisinin diğer parametrelerin etkisine göre çok daha az olduğunu göstermektedir. Hidrojen hacminin bağımsız deney parametrelerinin birbirleriyle olan ilişkilerine karşı çizilen 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri Şekil 4.30’de verilmektedir.



Şekil 4.30. Hidrojen hacmine ait 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri;
a) Sıcaklık ve biyokütle oranı, sabit akış hızında (1,1 mL dk⁻¹);
b) Akış hızı ve biyokütle oranı, sabit sıcaklıkta (888°C)
c) Sıcaklık ve akış hızı, sabit biyokütle oranında (%25)

Ayrıca, Eşitlik (6)'daki C model teriminin negatif katsayı değeri, karışımdaki biyokütle oranının yüksek seviyelerinde hidrojen üretiminin düşeceğini göstermektedir. Hidrojen hacminin biyokütle oranı ve sıcaklığa karşı çizilen 3 boyutu yanıt yüzey grafiği, hidrojenin hacminin, sıcaklığa bağlı olarak, belirli bir biyokütle oranına kadar artış gösterdiğini (%25) ancak bu oranın üzerindeki oranlarda azaldığını göstermektedir (Şekil 4.30).

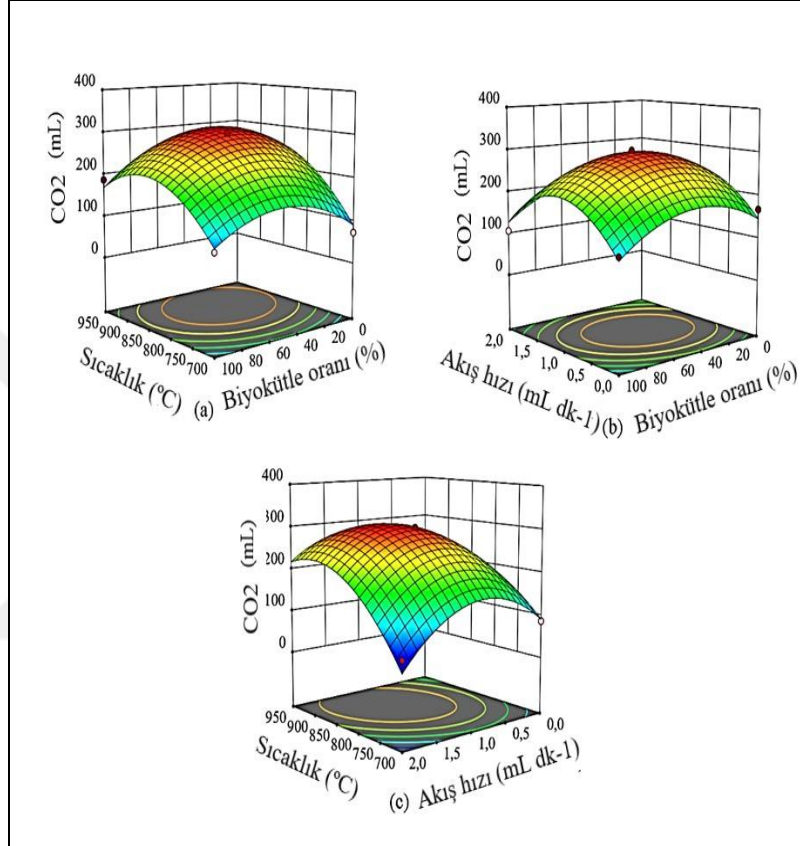
4.6.3. Deneysel Parametrelerin Diğer Gazların Dağılımına Etkisi

CO₂ hacmine ait ANOVA sonuçları Çizelge 4.22 gösterilmiştir. Model 15,14 F-değeri ve 0,0040 p-değeri ile karbondioksit gazı üretimini değerlendirmek için anlamlı bulunmuştur. R² ve düzeltilmiş R² değerleri sırasıyla 0,9646 ve 0,9009 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.20). Model terimi A (sıcaklık) için F-değeri 31,93 ve p-değeri 0,0024 bulunmuştur. B ve C model terimlerinin p-değerlerinin sırasıyla 0,4994 ve 0,1343 olması su akış hızı ve biyokütle oranının karbondioksit hacminde anlamlı bir etkilerinin olmadığını göstermektedir. Eşitlik 7'de "A" teriminin pozitif değeri sıcaklığın yüksek seviyelerinde CO₂ üretiminin artacağını göstermektedir. Biyokütle oranını ifade eden "C" teriminin negatif kat sayısı ise, karışımdaki artan biyokütle oranı ile oluşan CO₂ hacminin azalacağını gösterir. Kömürün sabit karbon içeriğinin biyokütleden daha yüksek olması aynı miktarda karışımlar için biyokütle oranı arttıkça daha karışımın karbon içeriğinin azalmasına neden olur ve karbon dönüşümlerinin azalması CO₂ oluşumunun da azalmasına yol açar.

Çizelge 4.20. CO₂, CO ve CH₄ hacimlerine ait ANOVA sonuçları

	CO ₂		CO		CH ₄	
	ANOVA					
	F-değeri	p-değeri	F-değeri	p-değeri	F-değeri	p-değeri
Model	15,14	0,0040	8,58	0,0145	7,29	0,0207
A-Sıcaklık	31,93	0,0024	21,09	0,0059	2,35	0,1857
B-Akış hızı	0,5295	0,4994	0,0010	0,9763	7,86	0,0378
C-Biyokütle oranı	3,19	0,1343	9,88	0,0256	28,02	0,0032
AB	5,95	0,0587	0,9887	0,3657	0,2036	0,6707
AC	2,43	0,1801	6,80	0,0478	6,61	0,0500
BC	0,0437	0,8426	0,3601	0,5746	1,06	0,3506
A ²	32,68	0,0023	12,80	0,0159	14,81	0,0120
B ²	46,71	0,0010	20,40	0,0063	6,90	0,0468
C ²	18,10	0,0081	2,40	0,1823	3,01	0,1432
R ² değerleri						
R ²	0,9646		0,9392		0,9292	
Ayarlanmış R ²	0,9009		0,8298		0,8018	
Beklenen R ²	0,3600		0,0242		0,3582	

CO₂ hacminin sıcaklık, su akış hızı ve biyokütle oranına karşı çizilen 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri Şekil 4.31’de yer almaktadır.

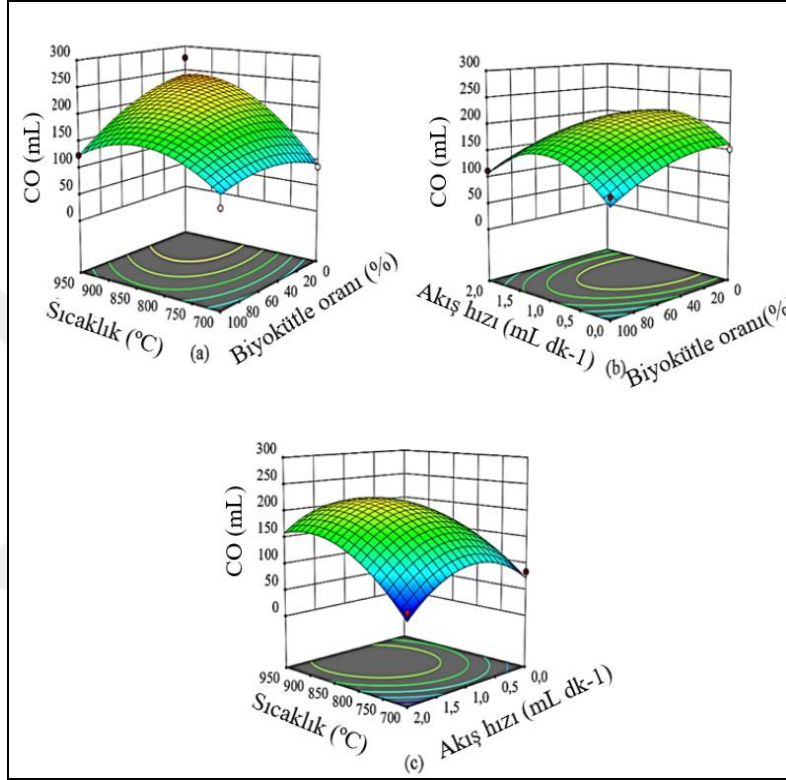


Şekil 4.31. CO₂ hacmine ait 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri

- a) Sıcaklık (°C) ve biyokütle oranı (%) sabit akış hızında (1,1 mL dk⁻¹);
- b) biyokütle oranı (%) ve akış hızı (mL dk⁻¹) sabit sıcaklıkta (888°C) ;
- c) sıcaklık (°C) ve akış hızı (mL dk⁻¹) sabit biyokütle oranında (25%).

CO hacmine ait ANOVA sonuçlarına göre, önerilen model 8,59 F değeri ve 0,0145 p değeri ile gaz karışımındaki CO'nun miktarını değerlendirmek için anlamlı bulunmuştur (Çizelge 4.20). R² ve düzeltilmiş R² değerleri sırasıyla 0,9382 ve 0,8298 olarak hesaplanmıştır. ANOVA sonuçlarına göre CO oluşumu üzerindeki etkisi anlamlı olan model terimleri A, C, AC, A² ve B² olarak

belirlenmiştir. “A” model teriminin Eşitlik 8’deki pozitif katsayı değeri, sıcaklığın yüksek seviyelerinin CO oluşumundaki pozitif etkisini göstermektedir. Bu da çalışma sıcaklığındaki artışın, CO hacminde artışa yol açacağı anlamına gelir.

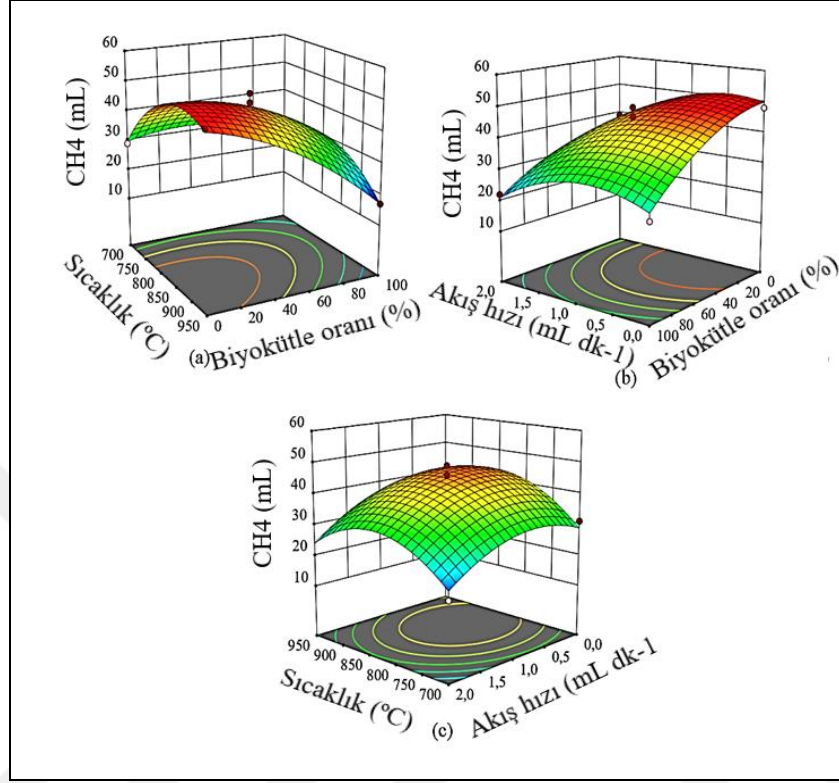


Şekil 4.32. CO hacmine ait (mL) 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri;

- a) sıcaklık (°C) ve biyokütle oranı (%) sabit akış hızında (1,1 mL dk⁻¹);
- b) biyokütle oranı (%) ve akış hızı (mL dk⁻¹) sabit sıcaklıkta (888°C);
- c) sıcaklık (°C) ve akış hızı (mL/min) sabit biyokütle oranında (25%).

Sabit su akış hızında CO hacminin sıcaklık ve biyokütle oranına karşı çizilen üç boyutlu yanıt yüzey grafiği, 850°C civarı sıcaklık aralığında su–gaz değişim reaksiyonlarının etkinliğinin bir sonucu olarak, CO oluşum hızının azaldığını göstermiştir (Şekil 4.32). “C” model teriminin negatif işareti ise artan biyokütle oranıyla birlikte üretilen CO hacminin azalacağını göstermektedir.

CH₄ hacmine ait ANOVA sonuçları, önerilen modelin 7,29 F değeri ve 0,0027 p-değeri ile anlamlı olduğunu göstermektedir. (Çizelge 4.20). R² ve düzeltilmiş R² değerleri sırasıyla 0,9392 ve 0,8018 olarak hesaplanmıştır. CH₄ hacminde etkisi anlamlı bulunan model terimleri B, C, BC ve A₂ ve B² olarak belirlenmiştir. Sıcaklık (A), CH₄ üretimi için anlamlı bir etkiye sahip değildir ancak su akış hızı (B) ve biyokütle oranının CH₄ oluşumu üzerine etkili olduğu bulunmuştur. Eşitlik 9’da su akış hızı (B) ve biyokütle oranı (C) model terimlerinin katsayı işaretlerinin negatif oluşu hem su akış hızının hem de biyokütle oranının yüksek seviyelerinde CH₄ oluşumunun azalacağını göstermektedir. CH₄ hacminin sıcaklık, su akış hızı ve biyokütle oranına karşı çizilen 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri Şekil 4.33’de yer almaktadır.



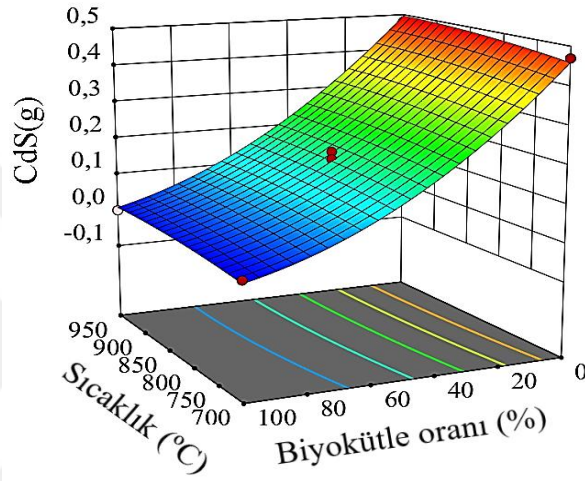
Şekil 4.33. CH₄ hacmine ait 3 boyutlu yanıt yüzey grafikleri

- a) sıcaklık (°C) ve biyokütle oranı (%) sabit akış hızında (1,1 mL dk⁻¹);
- b) biyokütle oranı (%) ve akış hızı (mL dk⁻¹) sabit sıcaklıkta (888 °C);
- c) sıcaklık(°C) ve akış hızı (mL dk⁻¹) sabit biyokütle oranında (25%)

4.6.4. H₂S Miktarı

Çan yüksek oranda kükürt içeren bir linyittir ve bu durum kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Bu nedenle, gazlaştırma sonuçları, gazlaştırma sonrası kükürt içeren türlerin oluşumu açısından da tartışılmalıdır. Gazlaştırma işleminden sonra H₂S olarak açığa çıkan kükürt, kadmiyum asetat çözeltisinden geçirilerek CdS şeklinde çöktürülmüştür. Daha sonra oluşan CdS miktarları modele yanıt olarak dahil edilmiş ve bağımsız parametrelerin H₂S üretimi üzerindeki etkileri de oluşan CdS miktarları üzerinden değerlendirilmiştir. 0,9626 tahmini R² değeri 0,9882 düzeltilmiş R² değeri ile makul bir uyum içindedir. Model, 130,89 F-değeri

ile anlamlı bulunmuştur (p –değeri $<0,0001$). CdS oluşumunda anlamlı etkileri bulunan model terimleri C , C^2 dir. Bu durum oluşan H_2S miktarında yalnızca biyokütle oranının etkili olduğunu göstermektedir. Şekil 4.34, CdS (g)'nin biyokütle oranına (%) ve sıcaklığa ($^{\circ}C$) karşı 3 boyutlu yanıt yüzey grafiğini göstermektedir.



Şekil 4.34. CdS miktarının sıcaklık ($^{\circ}C$ ve biyokütle oranına (%) bağlı 3 boyutlu yanıt yüzey grafiği.

Grafikten, biyokütle oranındaki artışların, çöken CdS miktarlarında keskin bir azalmaya neden olduğu açıkça görülmektedir. Sorgum sülfür içermediğinden, sorgum içeriği arttığında kömür/biyokütle karışımının içerdiği sülfür miktarı azalır. Böylece, üretilen H_2S miktarları ve çöken CdS miktarı azalır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada yüksek kükürt ve kül içerikli Çan ve Tunçbilek linyitleri farklı koşullarda sorgum ve kenaf lignoselülozik biyokütleleri ve bunların hidrolizatları ile birlikte gazlaştırılmıştır. Sonuçlar toplam hammadde dönüşümleri, karbon dönüşüm verimleri, üretilen toplam gaz hacimleri, üretilen gazların hidrojen gazı içerikleri ve gaz karışımının ürün dağılımları açısından değerlendirilmiştir. Tez kapsamında yapılan çalışmaların sonuçları ana hatları ile aşağıdaki gibidir;

5.1. Tek Başına Kömür Gazlaştırmaya Ait Sonuçlar

Gazlaştırma sistemine (reaktöre) pompalanan suyun hızının kömürlerin tek başına gazlaştırılması prosesinde toplam dönüşüm, oluşan toplam gaz ve hidrojen verimine etkileri incelendi. En verimli sonuçlar 0,5 mL dk⁻¹ akış hızında yapılan deneylerden elde edilmiştir. Su buharının gazlaştırma sistemine gönderilme hızı reaktör içerisindeki su buharı konsantrasyonu ve su-buharı kömür etkileşimleri açısından önemli bir parametre olduğu ve su akış hızı arttırıldıkça gazlaşma veriminin düştüğü tespit edildi. Çan kömürünün 700°C sıcaklıkta gazlaştırılmasından %72 toplam dönüşüm, %37 karbon dönüşüm, 1251±26 mL toplam gaz ve 832±11 mL hidrojen gazı elde edilmiştir.

Gazlaştırma performansını etkileyen bir diğer parametre ise sıcaklıktır. Çan kömürünün 600–900°C aralığındaki farklı sıcaklıklarda gazlaştırılmaları prosesinde en iyi gazlaşma verimi 900°C’de elde edilmiştir. Çan kömürünün 0,5 mL dk⁻¹ su akış hızı ve 900°C’de gazlaştırılması sonucu %96 toplam dönüşüm, %63 karbon dönüşümü, 1583±41mL hidrojen gazı içeren 2324±46 mL toplam gaz elde edilmiştir. Sıcaklığın 600°C’den 900°C’ye arttırılmasıyla birlikte toplam gaz ve hidrojen miktarları sırasıyla 1344 mL ve 933 mL kadar artmıştır.

Katalizör kullanımı hem düşük sıcaklıkta hem de yüksek sıcaklıkta gazlaştırma verimini arttırmıştır. Çan ve Tunçbilek linyitlerinin tek başlarına gazlaştırılmalarından gazlaştırma performansını en çok arttıran üç katalizör

sırasıyla Na_2CO_3 , NiCl_2 ve Fe_2O_3 olmuştur. Na_2CO_3 , NiCl_2 ve Fe_2O_3 katalizörlerinin kullanıldığı gazlaştırma deneylerinde de sıcaklık artışının toplam gaz hacmi ve hidrojen gazı hacmini arttırdığı tespit edilmiştir. Genel olarak sıcaklık artışı ile birlikte hem CO hem de CO_2 hacimleri sıcaklık artışı ile birlikte artış gösterirken CH_4 oluşumu azalmıştır. Bütün katalizörler için en yüksek gaz hacminin elde edildiği gazlaştırma sıcaklığı 900°C 'dir. Yüksek sıcaklıkta (900°C) yapılan deneylerden elde edilen sonuçlarda farklı katalizör kullanılmasına rağmen toplam gaz ve hidrojen hacimleri açısından belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. CO sonuçları incelendiğinde ise çok farklı sonuçlar gözlenmiştir. Kullanılan katalizör çeşidi ile birlikte CO değerleri de farklılık göstermiştir. 900°C sıcaklıkta yapılan kömür gazlaştırma deneylerinde en az CO (182 mL) Na_2CO_3 'ün katalizör olarak kullanıldığı deneylerden elde edilirken en fazla CO (516 mL) NiCl_2 'ün kullanıldığı deneylerden elde edilmiştir.

5.2. Kömür/ Biyokütle Karışımlarının Birlikte Gazlaştırılmasına Ait Sonuçlar

Çan linyitinin öğütülmüş katı sorgum ile birlikte gazlaştırılmasında kömür/sorgum karışımlarında sorgum oranının değiştirilmesi ile birlikte gazlaştırma etkinliği de farklılık göstermiştir. Toplam dönüşüm, karbon dönüşüm verimi, toplam gaz hacmi ve hidrojen verimi açısından en iyi koşullar %25 sorgum içeren kömür/sorgum karışımının gazlaştırılmasından elde edilmiştir. %25 sorgum içeren çan kömürü/sorgum karışımlarının $0,5 \text{ mL dk}^{-1}$ su akış hızı ve 700°C sıcaklıkta gazlaştırılmasından %81 toplam dönüşüm, %38 karbon dönüşüm verimi, $1331 \pm 32 \text{ mL}$ toplam gaz ve 929 ± 22 hidrojen gazı elde edilmiştir.

Sıcaklık, kömür/biyokütle karışımlarının birlikte gazlaştırılmasında da etkili bir parametredir ve sıcaklık arttıkça gazlaşma verimi de artmıştır. Çan kömürü/sorgum karışımlarının birlikte gazlaştırılmasında gazlaştırma verimi ve hidrojen gazı veriminin en yüksek olduğu sıcaklık $2829 \pm 23 \text{ mL}$ toplam gaz hacmi ve $2049 \pm 16 \text{ mL}$ hidrojen gazı hacmi ile 900°C olarak belirlenmiştir. Çan kömürü ve sorgumun 900°C 'de tek başlarına gazlaştırılmalarından elde edilen gazların

hacimlerinin toplamı 2009 mL iken (1359 mL H₂), kömür/sorgum karışımının birlikte gazlaştırılmasından elde edilen toplam gaz hacmi 2729 mL (1949 mL H₂) olmuştur. Birlikte gazlaştırma işlemindeki sinerjik etki sonunda toplam gaz hacminde 720 mL, hidrojen miktarında ise 590 mL’lik artış olmuştur. Benzer sinerjik etki Çan kömürü ve kenafın birlikte gazlaştırılması prosesinde de gözlenmiştir. Çan kömürü ve kenafın tek başına gazlaştırılmalarından elde edilen gazların hacimleri toplamı ise 1979 (1385 mL H₂) mL’dir. Kömür/kenaf karışımının birlikte gazlaştırılmasından ise 1985 mL hidrojen gazı içeren 2820 mL toplam gaz elde edilmiştir. Kenaf ile birlikte gazlaştırma işlemi 600 mL’si hidrojen gazı hacmindeki artış olmak üzere toplam gaz hacminde 841 mL’lik artışa neden olmuştur.

Çan ve Tunçbilek kömürleri ile yapılan deneylerin tamamında, hem uçucu bileşen içeriği hem de karbon içeriğinin yüksek oluşundan dolayı, Çan kömüründen elde edilen toplam gaz hacmi ve hidrojen gazı hacimleri Tunçbilek kömüründen elde edilenden fazla olmuştur.

5.3. Kömürün Biyokütle Hidrolizatları ile Birlikte Gazlaştırılmasına Ait Sonuçlar

Çan kömürü ile kenaf ve sorgum hidrolizatlarının birlikte gazlaştırılmasında toplam gaz hacmi ve hidrojen üretim verimi açısından en iyi koşullar 0,5 mL dk⁻¹ hidrolizat akış hızında elde edilmiştir. Hidrolizat çözeltisinin gazlaştırma sistemine gönderilme hızı reaktör içerisindeki hidrolizat konsantrasyonu ve hidrolizat kömür etkileşimleri açısından önemli bir parametre olduğu ve akış hızının arttırılmasının birim zamanda hidrolizat-kömür etkileşimlerinin azalması nedeni ile gazlaşma verimini olumsuz etkilediği tespit edilmiştir. Çan kömürünün 700°C sıcaklıkta sorgum hidrolizatı ile birlikte gazlaştırılmasından 1234±16 mL hidrojen gazı içeren 1810±25 mL toplam gaz; kenaf hidrolizatı ile birlikte gazlaştırılmasından 1248±13 mL hidrojen gazı gaz içeren 1695±38 mL toplam gaz elde edilmiştir. Sıcaklık, kömür ve biyokütle

hidrolizatlarının birlikte gazlaştırılmasında gazlaştırma performansını etkileyen önemli bir parametredir. Gazlaştırma sıcaklığı arttıkça toplam gaz hacmi ve üretilen hidrojen gazının arttığı tespit edilmiştir. Çan kömürü ve biyokütle hidrolizatlarının birlikte gazlaştırılmasında toplam gaz hacmi ve hidrojen verimi açısından en iyi koşullar 900 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Çan kömürünün 900 °C sıcaklıkta sorgum hidrolizatı ile birlikte gazlaştırılmasından 1587±19 mL hidrojen gazı içeren 2423±36 mL toplam gaz; kenaf hidrolizatı ile birlikte gazlaştırılmasından 2245±24 mL hidrojen gazı gaz içeren 3060±46 mL toplam gaz elde edilmiştir.

Çan kömürünün sorgum ve kenaf hidrolizatları ile birlikte gazlaştırılmasından elde edilen toplam gaz hacimleri ve hidrojen gazı hacimleri kömürün ve biyokütle hidrolizatlarının tek başlarına gazlaştırılmalarından elde edilen toplam gaz hacimleri ve hidrojen gazı hacimleri toplamlarından fazladır. Çan kömürü ve sorgum hidrolizatının tek başlarına gazlaştırılmalarından elde edilen gazların toplam hacmi 2059 mL'dir (1492 mL H₂). Çan kömürünün sorgum hidrolizatı ile birlikte gazlaştırılmasından ise 2282 mL'si hidrojen olmak üzere toplam 3180 mL gaz elde edilmiştir. Sorgum hidrolizatı ile birlikte gazlaştırma oluşan gaz hacminde 790 mL'si hidrojen gazı hacmindeki artış olmak üzere toplam gaz hacminde 1121 mL artış meydana getirmiştir. Çan kömürü ve kenaf hidrolizatının tek başlarına gazlaştırılmalarından elde edilen gazların toplam hacmi ise 2105 mL'dir (1522 mL H₂ ile). Çan kömürünün kenaf hidrolizatı ile birlikte gazlaştırılmasından ise 2245 mL'si hidrojen gazı olmak üzere toplam 3060 mL gaz elde edilmiştir. Kenaf hidrolizatı ile birlikte gazlaştırma oluşan gaz hacminde 723 mL'si hidrojen gazındaki artış olmak üzere toplam 955 mL artış meydana getirmiştir. Deneysel sonuçlar kömür ve biyokütle hidrolizatlarının birlikte gazlaştırılmasının toplam gaz ve hidrojen verimi açısından sinerjik etki yarattığını göstermiştir.

Hem katı biyokütle hem de biyokütle hidrolizatı kömürle birlikte gazlaştırıldığında toplam gaz ve hidrojen verimi açısından sinerjik etki yaratmıştır.

Hangi durumda daha fazla sinerjik etki gözlenmiştir? Çan kömürünün öğütülmüş katı sorgum ile birlikte gazlaştırılmasında üretilen gaz hacimlerinde 590 mL'si hidrojen gazı olmak üzere toplam 720 mL artış gözlenirken sorgum hidrolizati ile yapılan birlikte gazlaştırmada üretilen toplam gazda 790 mL'si hidrojen gazı olmak üzere 1121 mL artış gözlemlenmiştir. Benzer şekilde Çan kömürünün işlenmemiş kenaf ile birlikte gazlaştırılmasında üretilen gaz hacimlerinde 600mL'si hidrojen gazı olmak üzere toplam 841 mL artış gözlenirken, kenaf hidrolizati ile yapılan birlikte gazlaştırmada, toplam gazda 723 mL'si hidrojen gazı olmak üzere 955 mL artış gözlemlenmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü üzere katı biyokütle yerine biyokütle hidrolizatının kullanılması hem toplam gaz hem de hidrojen verimi açısından daha etkilidir.

5.4. Kömür/Biyokütle Atıklarının Birlikte Gazlaştırılması

Çan kömürü ve sorgumun hidrolizi işleminden sonra çözünmeden kalan katı atığın (HA) tek başına gazlaştırılmalarından elde edilen gazların toplam hacmi 2246 mL (1531 mL H₂) iken birlikte gazlaştırılmalarından 2012 mL'si hidrojen olmak üzere toplam 2790 mL gaz elde edilmiştir. Birlikte gazlaştırma sonucu üretilen gaz hacminde 481 mL'si hidrojen gazındaki artış olmak üzere toplam 544 mL artış meydana gelmiştir.

Çan kömürünün ve sorgumun sub-kritik su koşullarında 250°C'de gazlaştırılmasından sonra kalan katının (HTA) tek başlarına gazlaştırılmalarından elde edilen gazların toplam hacmi ise 2179 mL iken (1475 mL H₂), HTA ve kömürün birlikte gazlaştırılmasından 2396 mL'si hidrojen gazı olmak üzere toplam 3620 mL gaz elde edilmiştir. Birlikte gazlaştırma ile üretilen gaz hacminde 925 mL'si hidrojen gazındaki artış olmak üzere toplam 1441 mL artış meydana gelmiştir.

5.5. Gazlaştırmada CO₂ Tecridi

Çan kömürü/sorgum karışımlarının 900°C’de gazlaştırılmasından elde edilen gaz karışımının CO₂ oranı, reaktörün çıkışına yerleştirilen CaO adsorbanı (3:1 g_{CaO}/g_{sorgum-kömür}) ile %17’den %2,5’a kadar azalmıştır.

5.6 Kömür/Biyokütle Karışımlarının Birlikte Gazlaştırılmasında Proses Koşullarının Yanıt Yüzey Yöntemi ile Değerlendirilmesi

Box–Behnken deneysel tasarımı ile gerçekleştirilen ANOVA analizleri, sıcaklık ve kömür/biyokütle karışımlarının biyokütle oranının ana etkilerinin Çan kömürü ve sorgum katı biyokütlesinin birlikte gazlaştırılmasında üretilen toplam gaz hacmi ve hidrojen gazı hacminde anlamlı etkileri olduğunu göstermektedir. Sıcaklığın proses üzerindeki etkilerinin, ana etkisinin yanı sıra, su akış hızı ve biyokütle oranı deneysel parametreleri ile etkileşim içinde olduğu ve su akış hızı ile biyokütle oranının düşük ve yüksek seviyelerinde sonucu farklı etkilediği tespit edilmiştir. 700–850°C sıcaklık aralığında yapılacak olan bir gazlaştırma işleminde en daha fazla toplam gaz ve hidrojen gazı elde etmek için akış hızlarının düşük seviyelerde tutulması gerekmektedir. 850°C’nin üzerindeki proses sıcaklıklarında ise, daha fazla toplam gaz ve hidrojen gazı elde edebilmek için akış hızlarının yüksek seviyeleri tercih edilmelidir. Sorgum ve Çan kömürün birlikte gazlaştırılmasındaki sinerjik etkiler, sorgumun kömür/sorgum karışımındaki belli bir oranına kadar geçerlidir (%25,9) ve karışımın biyokütle oranının bu değerin üzerine çıkarılması hidrojen gazı üretiminde azalmaya neden olmaktadır. Kömür/biyokütle karışımlarının biyokütle oranları proses sonucunda çöktürülen CdS miktarında etkili tek parametredir. Karışımların biyokütle oranı arttıkça çöken CdS miktarının azaldığı tespit edilmiştir.

Tüm bu sonuçlar göz önünde bulundurularak ileride yapılacak olan çalışmalar için aşağıdaki öneriler sunulmuştur;

- Düşük ısı kaliteli, yüksek kükürt ve kül içerikli linyitlerin yakma yerine biyokütle ile birlikte gazlaştırılması yüksek verimle hidrojen üretimi için değerlendirilmesi çevresel açıdan iyi bir alternatiftir. Çalışmada kullanılanlara benzer özellikteki linyitlerin ve lignoselülozik biyokütle hidrolizatları ile birlikte gazlaştırılabileceği pilot sistemler ile yüksek verimde hidrojen üretimi gerçekleştirilebilir. Kömürle birlikte gazlaştırmada kullanılacak sorgum ve kenaf ile benzer özellikteki lignoselülozik biyokütle materyallerinin birlikte gazlaştırma işleminden önce ön hidroliz işlemine tabi tutulması prosesin toplam gaz ve hidrojen gazı verimlerini arttıracaktır.
- Biyokütle hidrolizatları ile elde edilen sonuçlardan hareketle, yüksek konsantrasyonlarda organik madde içeren atık sular, düşük kaliteli kömürler veya biyokütle ile birlikte gazlaştırılarak bir taraftan yüksek verimle hidrojen eldesi konusunda değerlendirilirken diğer taraftan sudaki organik kirleticilerin bertaraf edilmesi konusunda çalışma yapılabilir.
- Düşük sıcaklıklarda yapılan piroliz veya gazlaştırma işlemlerinden sonra gazlaşmadan kalan atığın yüksek sıcaklıkta kömür veya biyokütle ile birlikte gazlaştırılmasıyla hidrojen eldesi konusunda araştırma yapılabilir.
- Kömür veya biyokütle gazlaştırma proseslerinde suya farklı oranlarda organik çözücü ekleyerek organik çözücülerin su ile birlikte kullanılması durumunda hem gaz ürünlere hem de katran oluşumuna etkileri araştırılabilir.



KAYNAKLAR

- Abdullah, M.M.A.B., Kamarudin, H., Binhussain, M., & Nizar, K., & Yahya, Z., Razak, R, 2012. Fly Ash-based Geopolymer Lightweight Concrete Using Foaming Agent. *International Journal of Molecular Sciences*, 13:7186-98. 10.3390/ijms13067186.
- Ahmad, R., K. Ismail, M. A.M. Ishak, N. N. Kasim, and C. Z.A. Abidin, 2016. "Pretreatment of Palm Kernel Shell by Torrefaction for Cogasification." In *IET Conference Publications*.
- Alejandro, M., Mondragón, F., 1998. "Reactivity of Coal Gasification with Steam and CO₂. *Fuel*, 77 (15): 1831–39. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00123-9](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00123-9).
- ASTM, (1991), *Annual book of ASTM Standards*, part 26, Philadelphia.
- Bend, S.L., 1992. The origin formation and petrographic composition of coal, *fuel*, 71; 851-870
- Bernard, J. W., & Sancier, K.M., 1984. The Mechanism of the Catalytic Gasification of Coal Char: A Critical Review, *Catalysis Reviews*, 26:2, 233-279, DOI: 10.1080/01614948408078065
- Box, G. E.P., Behnken D.W., 1960. Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables *Technometrics*. <https://doi.org/10.1080/00401706.1960.10489912>.
- BP Statistical Review of World energy, 68th edition, 2019. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-coal.pdf> (24.09.2019)
- Brar, J.S., Singh K., Wang J., Kumar S., 2012. Cogasification of Coal and Biomass : A Review . <https://doi.org/10.1155/2012/363058>.

- Brown, C.R., Liu, K., Norton, G., 2000. Catalytic effects observed during the co-gasification of coal and switchgrass. *Biomass Bioenergy* 2000; 18 (6): 499–506.
- Chen, X.-L., Xu, J.-L., Yu, G.-S., 2012. Performance analysis of entrained-flow bed co-gasification of biomass and coal.
- Duque, A., P. Manzanares, I. Ballesteros, M. J. Negro, J. M. Oliva, F. Saez, and M. Ballesteros. 2014. Study of Process Configuration and Catalyst Concentration in Integrated Alkaline Extrusion of Barley Straw for Bioethanol Production. *Fuel*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.084>.
- Enerji İşletmeleri Genel Müdürlüğü Enerji Sektör Raporu, 2018. <https://www.eigm.gov.tr/tr-TR/Raporlar>
- Fermoso, J. , Arias, B., Plaza, M.G., 2009. Pevida C, Rubiera F, Pis JJ. High-pressure co-gasification of coal with biomass and petroleum coke. *FuelProcessingTechnology*, 90: 926–958.
- Fermoso, J., Arias, B., Gill, M.V., Plaza, M.G., Previda, C., Piss, J.J., et al., 2010. Co gasification of different rank coals with biomass and petroleum coke in a high pressure for H₂ rich gas production. *Bioresource Technol*, 101(9):3230-5
- Fernandes, R., Hill, J.M., Kopyscinski, J., 2017. Determination of the Synergism/Antagonism Parameters during Co-gasification of Potassium-Rich Biomass with Non-biomass Feedstock. *Canadian Metallurgical Quarterly*
- Global Energy Trends, 2019. <https://www.enerdata.net/publications /reports-presentations /world-energy-trends.html>
- Haga, T., Nishiyama, Y., 1990. Influence of structural parameters on coal char gasification: Ni-catalysed steam gasifications, *Fuel* 67(6) 748-752).
- Haga, T., Nogi, K., Amaya, M., Nishiyama, Y., 1990 Composite catalysts for carbon gasification, *Applied Catalysis*, 67(1): 189-202).

- Hesenov, A., Atanur, O.M, Erbatur, O., Irmak, S., Meryemoglu, B., 2010. Aqueous-Phase Reforming of Biomass Using Various Types of Supported Precious Metal and Raney-Nickel Catalysts for Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy*., <https://doi.org/12587>.
- Holladay, J.D., Hu, J., King, D.L. , Wang, Y., 2009. An Overview of Hydrogen Production Technologies. *Catalysis Today*, 139 (4): 244–60. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2008.08.039>.
- Hongrapipat, J., Saw, W.L., Pang, S., 2009. Co-gasification of blended lignite and wood pellets in a dual fluidized bed steam gasifier: The influence of lignite to fuel ratio on NH₃ and H₂S concentrations in the producer gas. *Fuel* 139:494-501 2015
- Howaniec, N., Smolinski A., 2013. Steam co-gasification of coal and biomass-synergy in reactivity of fuel blends char. *Int J Hydrogen energy*, 38(36): 16152-16160
- Howaniec, N., Smolinski, A., Stanczyk, K., Pichlak, M., 2011. Steam co-gasification of coal and biomass derived chars with synergy effect as an innovative way of hydrogen rich gas production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36:14455-14463.
- Hu, J., Shao, J., Yang, H., (...), Zhang, W., Chen, H., 2017. Co-gasification of coal and biomass: Synergy, characterization and reactivity of the residual char. *Bioresource Technology*, 244:1-7
- Irmak, S., Kurtuluş M., Hsanaoğlu, A., Erbatur, O., 2013. Gasification Efficiencies of Cellulose, Hemicellulose and Lignin Fractions of Biomass in Aqueous Media by Using Pt on Activated Carbon Catalyst. *Biomass and Bioenergy*, 49: 102–8. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.016>.
- Kale, G.R., Doke, S.D., Vaidya, A.N., 2018. Optimum operating condition for Co-gasification-a thermodynamic study. *Recent Innovations in Chemical Engineering*, 11(1):60-73

- Kamble, A.D., Saxena, V.K, Chavan, P.D., Mendhe, V.A., 2019. Co-Gasification of Coal and Biomass an Emerging Clean Energy Technology: Status and Prospects of Development in Indian Context.” International Journal of Mining Science and Technology. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2018.03.011>.
- Kapteijn, F., 1986. Catalytic Gasification. In: Figueiredo J.L., Moulijn J.A. (eds) Carbon and Coal Gasification. NATO ASI Series (Series E: Applied Sciences), vol 105. Springer, Dordrecht)
- Kayembe, N., Pulsifer, A.H., 1976. Kinetics and catalysis of the reaction of coal char and steam, 55 (3): 211-216)
- Krerkkaiwan, S., Fushimi, C., Tsutsumi, A., Kuchonthara. P., 2013. Synergetic Effect during Co-Pyrolysis/Gasification of Biomass and Sub-Bituminous Coal.” Fuel Processing Technology, 115: 11–18. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2013.03.044>.
- Kumar, P., Barrett, D.M., Delwiche, M.J., Stroeve, P., 2009. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. Industrial and Engineering Chemistry Research. <https://doi.org/10.1021/ie801542g>.
- Kumar, S., G., Gupta, A., Viswanadham, M., Brahma, G.S.,2018. Experimental investigation of co-gasification of coal and biomass with CO₂ capture using CaO sorbent. International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development, 8(5),: 233-240.
- Kuo, P.C., Chen, J.R., Wu, W., Chang, J.S., 2018. Integration of calcium looping technology in combined cycle power plants using co-gasification of torrefied biomass and coal blends. Energy Conversion and Management 174: 489-503
- Kwon, T.W., Kim, J.R., Kim S.D., Park W.H., 1989. Catalytic steam gasification of lignite char, Fuel, 68:416–421

- Lee, W.J, Kim, S.D., Song, B.H., 2001. Steam Gasification of Coal with Salt Mixture of Potassium and Nickel in a Fluidized Bed Reactor. Korean Journal of Chemical Engineering, 18(5): 640-645).
- Lee, W.J., Kim, S.D, 1995. Catalytic activity of alkali and transition metal salt mixtures for steam-char gasification, Fuel, 74(9),:1387-1393.
- Li, K., Zhang, R., Bi, J., 2010. Experimental study on syngas production by co-gasification of coal and biomass in a fluidized bed 2010International Journal of Hydrogen Energy, 38(7):2722-2726
- Li, C.Z., 2013. Importance of volatile–char interactions during the pyrolysis and gasification of low-rank fuels – A review. Fuel, 112: 609-623.
- Liu, Q., He, R., Cu, X., Zhi, K., Ma, W., 2005. ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints, 50(2):642-643).
- Long, H.A., Wang, T., 2016. Parametric techno-economic studies of coal/biomass co-gasification for IGCC plants with carbon capture using various coal ranks, fuel-feeding schemes, and syngas cooling methods. International Journal of Energy Research, 40(4):473-496)
- López-Peinado, A., Carrasco-Marín, F., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C., 1992. Steam gasification of a lignite char catalysed by metals from chromium to zinc., Fuel, 71(1):105-108).
- Lu, X., Yan, W.P, 2009. Influence of blending ratios ob fluidized bed co-gasification of biomass and coal. Dongli Gongcheng/Power Engineering, 29(10):977-983
- Ma, X., Zhao, X., Gu, J., Shi, J., 2019. Co-gasification of coal and biomass blends using dolomite and olivine as catalysts. Renewable Energy ,132: 509-514
- Massoudi Farid, M., Hwang, J., 2017. Kinetic study on CO-gasification of coal-biomass blended char in an atmosphere containing H₂O, CO₂ , H₂ , and CO: Inhibition and competition. Fuel, 207:-203
- Mckee. D.W.,1983. Mechanisms of alkali metal catalysed gasification of carbon. Fuel, 62: 170–5.

- Mckee, D.W., and D. Chatterji. 1978. "The Catalyzed Reaction of Graphite with Water Vapor." *Carbon* 16 (1): 53–57. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(78\)90116-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(78)90116-1).
- Mckee, D.W., Chatterji, D., 1975. The catalytic behavior of alkali metal carbonates and oxides in graphite oxidation reactions. *Carbon*, 13: 381–90.
- Minchener, J.A., 2005. Coal gasification for advanced power generation. *Fuel*, 17: 2222-2235.
- Montay, C.M.T. du, Marechali C.R. *Brit. Pathol.* (1867, p. 2548)
- Montgomery, D.C., 2012. *Design and Analysis of Experiments Eighth Edition*. Design. <https://doi.org/10.1198/tech.2006.s372>.
- Moore, T.A., Pearce, S., 2006. Hydrogen from Coal." *International Journal of Coal Geology*. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.05.001>.
- Mosqueda, A., Wei, J., Medrano, K., (...), Yu, G., Yoshikawa, K., 2019. Co-gasification reactivity and synergy of banana residue hydrochar and anthracite coal blends. *Applied Energy*, 92-97.
- Nanda, S., Kozinski, J.A. ,Dalai, A.K., 2015. Lignocellulosic Biomass: A Review of Conversion Technologies and Fuel Products. *Current Biochemical Engineering*,3(1):24–36.
<https://doi.org/10.2174/2213385203666150219232000>.
- Ni, M.,. Leung, D.Y.C, Leung, M.K.H., Sumathy, K., 2006. An Overview of Hydrogen Production from Biomass. *Fuel Processing Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.11.003>.
- Nishiyama, Y., 1991. Catalytic Gasification of Coals — Features and Possibilities. *Fuel Processing Technology*, 29 (1–2): 31–42.
[https://doi.org/10.1016/0378-3820\(91\)90015-5](https://doi.org/10.1016/0378-3820(91)90015-5).
- Nordgreen, T., Liliedahl, T., Sjöström, K.,2006. Metallic iron as a tar breakdown catalyst related to atmospheric, fluidised bed gasification of biomass. *Fuel*, 85(5-6), pp. 689-694.

- Ohtsuka, Y., 1998. Utilization of Catalyst in Coal Pyrolysis and Gasification Processes. *Nihon Enerugi Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Energy*, 77(5): 373-374
- Ohtsuka, Y., Asami, K., 1998. Steam Gasification of Coals with Calcium Hydroxide. *Energy and Fuels*, 9(6):1038-1042
- Orem, W. H., Finkelman, R. B., 2013. Coal Formation and Geochemistry. Treatise on Geochemistry: Second Edition. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00708-7>.
- Pan, Y., Abulizi, A., Talifu, D., Tursun, Y., Xu, S., 2019. Catalytic gasification of biomass and coal blend with Fe₂O₃ /olivine in a decoupled triple bed. *Fuel Processing Technology*, 194:106-121.
- Pan, Y.G., Velo, E., Roca, X., Manyà, J.J., Puigjaner, L., 2000. Fluidized-bed co-gasification of residual biomass/poor coal blends for fuel gas production. *Fuel*, 79(11): 1317–26.
- Prins, M.J., Ptasiński, K., Janssen, J.J.G., 2006. More Efficient Biomass Gasification via Torrefaction. *Energy*, 31 (15): 3458–70. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2006.03.008>.
- Rizkiana, J., Guan, G., Widayatno, W.B., Hao, X., Huang, W., Tsutsumi, A., Abudula, A., 2014. Effect of biomass type on the performance of cogasification of low rank coal with biomass at relatively low temperatures. *Fuel*: 134: 414-419
- Ruoppolo, G., Miccio, F., Chirone, R., 2010. Fluidized bed cogasification of wood and coal adopting primary catalytic method for tar abatement *Energy fuels*, : 24(3) 2034-2041
- Satrio, J.A., Shanks B.H., Wheelock, T.D., 2000. A combined catalyst and sorbent for enhancing hydrogen production from coal or biomass *Energy & fuels*, 21(1) 322-326 2007.

- Shen, L., Murakami, K., 2016. Steam co-gasification of iron-loaded biochar and low-rank coals. *International Journal of Energy Research*, 40(13): 1846-185
- Shen, L., Nakamura, A., Murakami, K., 2018. Effect of Fe_2O_3 on steam gasification of subbituminous coal/woody biomass mixture. *Energy Science and Engineering*, 6(4): 281-288
- Shiro, M., 1988. Iron catalyzed steam gasification of Yallourn char *Journal of the Fuel Society of Japan*, 67(2): 0369-3775)
- Shoko, E., B. McLellan, Dicks, A.L., . Diniz da Costa, J.C., 2006. "Hydrogen from Coal: Production and Utilisation Technologies. *International Journal of Coal Geology*, 65 (3-4): 213-22. <https://doi.org/10.1016/J.COAL.2005.05.004>.
- Sjöström, E., 1993. *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications. Carbohydrate Research*. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(94\)90030-2](https://doi.org/10.1016/0008-6215(94)90030-2).
- Sjöström, K., Chen, G., Q Yu, Brage, C., Rosen, C., 1999. Promoted reactivity of char in co-gasification of biomass and coal: Synergies in the thermochemical process. *Fuel*, 78: 1189-1194
- Smoliński, A., Howaniec, N., 2016. Co-gasification of coal/sewage sludge blends to hydrogen-rich gas with the application of simulated high temperature reactor excess heat. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(19):8154-8158
- Suzuki, T., Nakajima, S., Watanabe, Y., 1998. Catalytic Activity of Rare-Earth Compounds for the Steam and Carbon Dioxide Gasification of Coal1988 *Energy and Fuels*2, (6): 848-853).
- Timpe, R.C., Wilson, W.G., Sears, R.E., 1991. Hydrogen from Low-Rank Coals: Char Properties and Reactivity of Gasification Feedstocks. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 30(2):303-312

- Tursun, Y., Xu, S., Wang, G., Wang, C., Xiao, Y., 2015. Tar formation during co-gasification of biomass and coal under different gasification condition. *Journal of analytical and applied Pyrolysis*, 111:191-199
- Türkiye Kömür işletmeleri Kurumu linyit Sektör Raporu, 2018, http://www.tki.gov.tr/depo/file/2017%20K%C3%B6m%C3%BCr%20Sekt%C3%B6r%20Raporu_21_02_19.pdf (24.09.19)
- Ve'lez, J.F., Chejne, F., Valde's, C.F., Emery, E.J., Londono, C.A., 2009. Cogasification of Colombian coal and biomass in fluidized bed: an experimental study. *Fuel*, 88(3):424-430
- Veraa, M.J., Bell, A.T., 1978. Effect of Alkali Metal Catalysts on Gasification of Coal Char. *Fuel*, 57 (4): 194–200. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(78\)90116-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(78)90116-3).
- Wagner, N.J., 2008. "Coal Gasification," no. 1.
- Wang, L., Li, W., Song, X., Guo, K., Wang, T., 2009. Experiment of hydrogen production from co-gasification of biomass and coal. *Journal of Jiangsu University- Natural Science Edition*, 30 (5): 496-500
- Wang, L.Q., Chen, Z.S., 2013. Experimental studies on H₂-rich gas production by co-gasification of coal and biomass in an intermittent fluidized bed reactor. *Advance materials research*, 724-725:1127-1131
- Wood, B.J., Sancier, K.M., 1984. The Mechanism of the Catalytic Gasification of Coal Char: A Critical Review. *Catalysis Reviews*. <https://doi.org/10.1080/01614948408078065>.
- WorldEnergyOutlook, [https://www.iea.org/media/publications/weo/WEO26,Chapter 1. pdf](https://www.iea.org/media/publications/weo/WEO26,Chapter%201.pdf) [accessed 10 April 2017]).
- Wu, H., Quyn, D.M., Li, C.-Z., 2002. Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part III. The importance of the interactions between volatiles and char at high temperature . *Fuel*, 81(8): 1033-1039

- Xu, Q., Pang, S., Levi, T., 2015. Cogasification of blended coal-biomass in an air/steam BFB gasifier: Experimental investigation and model validation. *AIChE Journal*, 61(5): 1639-1647
- Yu, J., Tian, F.T., Chow, M.C., McKenzie, L.J., Li, C.Z., 2006. Effect of Iron on the Gasification of Victorian Brown Coal with Steam: Enhancement of Hydrogen Production. *Fuel*, 85 (2): 127–33. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2005.05.026>.
- Yu, J., Tian, F-J, Chow, M.C., McKenzie, L.J, Li, C.Z., 2006. Effect of iron on the gasification of Victorian Brown coal with steam: enhancement of hydrogen production, *Fuel*, 85:127-133.

ÖZGEÇMİŞ

23.12.1986 yılında Ankara’da doğdu. İlköğrenimini Antalya Gazipaşa Cumhuriyet İlköğretim Okulu’nda, orta öğrenimini Antalya Hacı Malike Mehmet Bileydi Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2005 yılında Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi İngilizce Kimya Bölümünde lisans öğrenimine başlayarak 2009 yılında mezun oldu. 2009 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünde başladığı yüksek lisans öğrenimine, 2010 yılında Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı’nda araştırma görevlisi olarak devam etti. 2012 Yılında Nano-Metal Yüklü EPPG Elektrotların Mikrobiyal Elektrolizde Hidrojen Üretimine Etkinliğinin İncelenmesi konulu yüksek lisans tezi ile yüksek lisans öğrenimini tamamladı. Aynı yıl Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümü Analitik kimya anabilim dalında doktora öğrenimine başladı.