

Tunçbilek Linyitinin Sorgum Biyokütlesi ve Biyokütle Hidrolizatı ile Birlikte Gazlaştırılması

Açelya SEÇER*¹, Arif HASANOĞLU²

^{1,2}Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 01330, Adana, Türkiye

(Alınış / Received: 12.09.2019, Kabul / Accepted: 24.02.2020, Online Yayınlanma / Published Online: 20.04.2020)

Anahtar Kelimeler

Kömür,
Biyokütle,
Gazlaştırma,
Birlikte gazlaştırma,
Hidrojen

Özet: Bu çalışmada, yüksek oranda kükürt (%1,2) ve kül (%20,6) içeren Tunçbilek linyiti, öğütülmüş katı sorgum (green go) ve sub-kritik su koşullarında hidroliz edilmiş sorgum hidrolizatı ile birlikte gazlaştırılarak gaz ürün dağılımı ve birlikte gazlaştırma işlemine sorgumun sinerjik etkisi incelenmiştir. Öğütülmüş katı sorgum ve sorgum hidrolizatı ile yapılan birlikte gazlaştırma deneylerinden elde edilen gaz hacimleri, Tunçbilek linyitinin tek başına gazlaştırılmasından elde edilenden daha fazla olduğu görülmüştür. En yüksek toplam gaz hacmi (2810 mL) ve hidrojen verimi (%70,1) 900 °C sıcaklıkta sorgum hidrolizatı ile yapılan birlikte gazlaştırma deneylerinden elde edilmiştir.

Co-gasification of Tunçbilek Lignite with Sorghum Biomass and Sorghum Biomass Hydrolysate

Keywords

Coal,
Biomass,
Gasification,
Co-gasification,
Hydrogen

Abstract: In this study, high sulphur (1.2%) and ash (20.6%) containing Tunçbilek lignite was co-gasified with raw sorghum (green go) biomass and sorghum hydrolysate, which was hydrolyzed under sub-critical conditions, and synergetic effects of sorghum on co-gasification process were investigated as well as product distributions. The total gas volume obtained from individual gasification of Tunçbilek lignite was less than those obtained from both co-gasification with raw Sorghum and Sorghum hydrolysate. The highest total gas (2810 mL) and hydrogen yield (70.1%) was obtained from co-gasification with sorghum hydrolysate.

1. Giriş

Dünya enerji ihtiyacının yaklaşık %29'u hala kömür tarafından karşılanmakta ve elektriğin %40'ı da kömür kullanılarak üretilmektedir [1]. Bu nedenden ötürü, kömür hala dünyanın ana enerji kaynağı olarak kullanılmaya devam etmektedir. Kullanımı sonucu yarattığı çevresel sorunlar ve daha temiz enerji formlarına geçiş çalışmaları kömür kullanımı açısından zorluklar ve rekabet doğuruyor olsa da mevcut kömür rezervlerinin miktarları, diğer kaynaklardan üretilen enerjilerin üretim maliyetleri, enerji kaynaklarının kullanım miktarları ve bu istatistiklerin geleceğe yönelik ekstrapolasyonları, kömürün bir süre daha ana enerji kaynakları arasında yerini koruyacağını göstermektedir [2]. Bu noktada doğru soru, bu dezavantajları azaltarak kömürden nasıl daha temiz enerji elde edilebileceğidir. Dolayısıyla, kömür alandaki araştırmalar özellikle mevcut işleme teknolojilerinde daha temiz yöntemler geliştirmeye odaklanmaktadır. Gazlaştırma, kömürün daha temiz bir şekilde

işlenebileceği alternatif bir teknolojidir. Bu yöntemde kömür, 800 °C'nin üzerindeki reaksiyon sıcaklıklarında buhar, hava ve / veya oksijen, karbon dioksit veya bu gazların bir karışımı ile reaksiyona sokularak, öncelikle hidrojen, karbon monoksit, karbon dioksit ve metan içeren bir sentez gazı karışımına dönüştürülür [3]. Kömür çarının düşük oksidasyon kinetiği nedeniyle tamamlanamayan dönüşümü, kömür gazlaştırma sistemlerinde enerji verimliliği düşmesine neden olmaktadır. Bu nedenle kömür oksidasyon reaksiyonlarının hızlandırılmaları için birtakım katalizörlerin kullanılması gerekir [4]. Alkali ve toprak alkali metal tuzları, geçiş metalleri ve bunların kompozitleri gibi farklı katalizörler katalitik kömür gazlaştırma proseslerinde kullanılmaktadır [5]. Geleceğin yakıtı olarak hidrojen, su buharı gazlaştırma tekniği ile kömürden üretilebilir [6, 7]. Alkali metal tuzları (özellikle potasyum), 1970'lerden bu yana karbondan hidrojen üretiminde yaygın katalizörler olarak kullanılmaktadır [8]. Biyokütle, yapısında doğal olarak alkali ve alkali toprak metal tuzları bulundurur. Biyokütle ve kömür birlikte

*İlgili yazar: acsecer@cu.edu.tr

gazlaştırılması, biyokütlenin içerdiği minerallerin yarattığı sinerjik etkilerden kaynaklı, kömür gazlaşma reaksiyonlarını hızlandırmak ve kömürden hidrojen üretimini artırmak için umut verici bir teknolojidir [9, 10]. Kömürün metal karbonatlarla su buharı varlığında gazlaştırılması sırasında gerçekleşen olası kataliz reaksiyonları çeşitli yazarlar tarafından önerilmiş [11, 12] ve basit bir birlikte gazlaştırma reaksiyon şeması da Pan ve arkadaşları tarafından ortaya konmuştur [13]. Farklı türde kömürlerin biyokütle ile birlikte gazlaştırılmasında gözlenen sinerjik etkiler çeşitli çalışmalarla incelenmiştir [13–20]. Bu etkiler, proses enerji verimliliğini, gazlaştırma verimlerini ve elde edilen sentez gazının kompozisyonunu etkileyen çeşitli faktörlere bağlıdır [21]. Biyokütle türü, operasyon sıcaklığı, gazlaştırıcı tipi, kömür/biyokütle bileşim oranı ve buhar ve / veya hava oranı gibi çeşitli faktörlerin birlikte gazlaştırmaya yaptığı etkilerin incelendiği çalışmalar literatürde mevcuttur [19–38].

Lignoselülozik biyokütle, doğada bulunma sıklığı, düşük üretim maliyetleri ve yüksek enerji üretilebilir içeriği nedeni ile enerji üretiminde kullanılması umut verici bir materyaldir. Ancak, kimyasal yapısı oldukça karmaşıktır ve bu yapının parçalanması için bazı ek ön işlemler uygulanması gerekir. Bu yöntemlerden biri, yalnızca su ortamında gerçekleştiği için oldukça çevre dostu bir yöntem olan sub-kritik su ortamında hidrolizdir. Sub-kritik su ortamında, 250 °C sıcaklıkta, lignoselülozik biyokütle materyalinin % 70–75 oranında çözündüğü önceki çalışmalarda bildirilmiştir [39]. Hidroliz edilmiş biyokütle ile kömürün birlikte gazlaştırılması, biyokütle içeriğindeki gazlaşabilir ürün içeriğinin çözündürme yoluyla artırılması ve katalizör etkisi yaratacak çözünür inorganik tuzların da halen çözelti içinde kalması nedeni ile birlikte gazlaştırma prosesinin performansını arttırabilir.

Dünya linyit rezervlerinin yaklaşık %1,6'sı Türkiye'de bulunmaktadır. Ancak bu linyitlerin çoğu düşük kalorifik değerlere sahiptir ve bazıları yüksek miktarda kükürt içerir. Bu linyitlerin sentez gazı ve özellikle hidrojen üretimi için gazlaştırılması, bu kömürlerin çevre dostu ve verimli bir şekilde kullanılmasına alternatif bir yaklaşım olabilir. Bu çalışmada kükürt içeriği % 1,2 (a/a) , kül içeriği %20,6 olan ve daha önce benzer bir çalışmada kullanılmayan Tunçbilek linyiti, sorgum biyokütlesi ve sorgum biyokütle hidrolizati ile birlikte gazlaştırılmıştır ve gazlaştırma sonuçları başta hidrojen verimi olmak üzere elde edilen toplam gaz hacimleri ve gazların içerikleri açısından değerlendirilmiştir. Geleneksel su buharı gazlaştırma yöntemlerinde, su buharı ek bir buhar üretici ünite kullanılarak gazlaştırma sistemine gönderilir. Bu çalışmada, su buharı, buhar üretici jeneratör ile üretilmek yerine, gazlaştırma sisteme doğrudan gönderilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Bu çalışmada Tunçbilek linyiti ve sorgum (Green go) biyokütlesi kullanılmıştır. Tunçbilek linyitine ve sorgum biyokütlesine ait kısa analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir. Çalışmada katalizör olarak susuz sodyum karbonat (Na_2CO_3 , Merck, $\geq 99,9\%$), demir (III) oksit (Fe_2O_3 , Alfa Aesar, 20–40nm APS powder), Nikel (II) klörür (NiCl_2 , Alfa Aesar, 98%), kullanılmıştır. Gazlaştırma deneylerinde kullanılan katalizör miktarı, metal içeriği bakımından kuru külsüz bazdaki kömürün %3'ü olacak şekilde belirlenmiştir.

Tablo 1. Tunçbilek linyiti ve sorgum biyokütlesinin kısa analiz değerleri.

	Tunçbilek	Sorgum
C (a %, kkb*)	56,0	39,8
H (a %, kkb)	5,2	0,8
N (a, %, kkb)	2,3	5,2
S (a %, kkb)	1,2	–
O (a %)	35,3	54,2
Nem (a %)	4,1	8,1
Kül (a %)	20,6	8,4

*Kuru külsüz baz

2.2. Metot

2.2.1. Biyokütlenin Hidrolizi

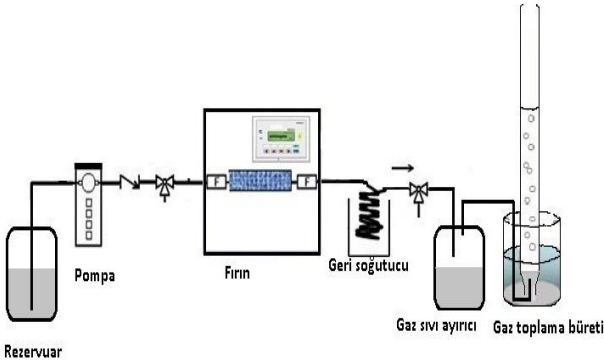
Biyokütlenin hidrolizi karbondioksit basıncı altındaki sub-kritik su ortamında gerçekleştirilmiştir. Öğütülmüş 10 g sorgum, 500 mL'lik reaktör (Parr 4575 HP/TP) içinde 350 mL su ile 250 °C ve 4060 psi basınçta hidroliz edilmiştir. Hidroliz işleminin ayrıntılarına önceki çalışmalarda yer verilmektedir [39].

2.2.2. Gazlaştırma ve birlikte gazlaştırma deneyleri

Tüm gazlaştırma deneyleri sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Kömür, sorgum veya 3:1 (a/a) oranında karıştırılan kömür/sorgum karışımı, toplam gazlaşan madde miktarı kuru külsüz bazda 1,0 g olacak şekilde hazırlanarak çelik reaktöre (iç çap 0,56", dış çap 1,4") yerleştirilmiştir. Paslanmaz çelik reaktör bir yüksek sıcaklık fırını içerisinde dakikada 30 °C artışlarla 900 °C ye kadar ısıtılırken gazlaştırıcı ajan olarak su 0,5 mL dk⁻¹ akış hızında reaktöre gönderilmiştir. Hidroliz çözeltisi kullanılarak yapılan gazlaştırma deneylerinde sisteme su yerine 0,5 mL dk⁻¹ akış hızında hidroliz çözeltisi gönderilmiştir. Kolondan çıkan su gaz karışımı bir ön soğutucudan geçirilerek gaz-sıvı ayırıcı rezervuara giriş yapmıştır. Sıvı kısım bu rezervuarda toplandıktan sonra, gaz karışımı kadmiyum asetat çözeltisi içinden geçirilmiş ve oluşan H₂S, CdS şeklinde çöktürülmüştür. H₂S haricindeki diğer gazlar bir gaz büretinde toplanmış ve hacmi ölçüldükten sonra oluşan gazın kompozisyonu gaz kromatografisi cihazında analiz

edilerek saptanmıştır. Gazlaştırma sisteminin şematik gösterimi Şekil 1'de verilmiştir.

Gazlaştırma deneyleri sonunda oluşan gaz karışımlarının bir büret içerisinde toplanarak hacimleri belirlenmiş ve analizleri gerçekleştirilmiştir. Gaz karışımının kalitatif ve kantitatif analizleri, iki kanallı termal elektrik iletkenlik dedektörlü (TCD) 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. Hidrojen gazı hariç diğer gazların analizi, Helyum 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 31,75 dk sürede gerçekleştirilmiştir. Dedektör sıcaklığı 230 °C, filament sıcaklığı ise 300 °C olarak çalışılmıştır. Standart gaz karışımı olarak Elite Gaz Teknolojileri İnş. Tur. San. Tic. Ltd. Şti.'den (İstanbul, Türkiye) sağlanan içerisinde % mol olarak sırasıyla 1,8±0,04 asetilen, 4,0±0,1 etilen, 3,9±0,1 etan, 4,9±0,1 metan, 16,0±0,3 karbonmonoksit, 22,0±0,4 karbondioksit ve balans sağlayacak miktarda hidrojen (47,4±0,5) bulunan gaz karışımı kullanılmıştır.



Şekil 1. Gazlaştırma sistemi

2.2.3. Sıvı ürün analizleri

Gazlaşma deneyleri sonrasında oluşan sıvı ürünler bir rezervuar kabında toplanarak hacimleri belirlenmiştir. Daha sonra bu sıvı, diklorometan çözücüsü ile ekstrakte edilmiş ve Thermo TR-5MS kapiler kolon (60m × 0,25 mm ID × 0,25 µm) kullanılarak, 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 lık artışlarla yükselerek bu sıcaklıkta 10 dk bekleme şeklindedir. Ürünlerin içerikleri NIST (National Institute of Standards and Technology) kütle spektral kütüphanesi ile belirlenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Sorgum katı biyokütlesi ile birlikte gazlaştırma

Çalışmada Tunçbilek linyiti ve sorgum biyokütlesi katalizörlü ve katalizörsüz ortamda tek başına ve birlikte gazlaştırılarak, toplam gaz hacimleri ve gazların bileşimleri açısından değerlendirilmiştir. Gazlaştırma deneyleri, önceki kömür gazlaştırma çalışmalarında etkin değerler olarak belirlenen 0,5 mL dk⁻¹ su akış hızı, 900 °C sıcaklıkta ve 3:1 (g/g) oranında kömür/biyokütle karışımı kullanılarak [40] gerçekleştirilmiştir. Tüm deneylerden elde edilen gazların içeriği başlıca H₂ olmak üzere, CO₂, CO ve CH₄ gazlarından oluşmaktadır. Sonuçlar Tablo 2'de özetlenmiştir. Tablo 2'de bileşenlerin karışımdaki miktarlarının tek başlarına gazlaştırıldığında edilen gaz miktarları ve gazların bileşimleri verilmiştir.

Tablo 2. Tunçbilek linyiti ve sorgum biyokütlesinin, 900°C ve 0,5 mL dk⁻¹ akış hızında, tek başlarına ve birlikte gazlaştırılmaları sonucu elde edilen gazların toplam hacimleri ve bileşimleri.

	Toplam Gaz Hacmi	Gaz Kompozisyonu			
		%H ₂	%CO	%CH ₄	%CO ₂
T*	1770±36	68,0±1,0	19,2±0,9	3,8±0,1	9,0±0,8
S**	360±10	71,4±1,2	16,0±1,1	2,8±0,3	9,8±0,1
T/S	2730±26	68,0±1,7	18,3±1,0	3,3±0,6	10,7±0,9

*Tunçbilek

**Sorgum

Sorgum biyokütlesinin karışımda yer alan miktarı tek başına gazlaştırıldığında 360 mL gaz elde edilirken kömürün karışımdaki miktarı tek başına gazlaştırıldığında elde edilen gazın hacmi 1770 mL'dir. Bu bileşenlerin birlikte gazlaştırılmasından elde edilen gaz hacmi ise 2730 mL olup, bu sıcaklıkta bileşenlerin tek başlarına gazlaştırıldığında elde edilen gazların hacimsel toplamından 600 mL fazladır.

Bu farkı yaratan pozitif etkinin, birlikte gazlaştırma prosesinin yarattığı sinerjiden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuçlar hidrojen verimi açısından değerlendirildiğinde, birlikte gazlaştırma sonucu gaz bileşimindeki H₂ gazı oranının (%68,0) Tunçbilek linyitinin tek başına gazlaştırılması sonucu elde edilenden (%68,0) farklı olmadığı görülmektedir. Ancak, birlikte gazlaştırmanın toplam gaz hacmindeki pozitif etkisi göz önünde bulundurulduğunda, proseten elde edilen H₂ gazı miktarının birlikte gazlaştırma sonucu arttığı söylenebilir. Birlikte gazlaştırma ile Tunçbilek kömürünün tek başına gazlaşması sonucu oluşan CO oranının yaklaşık %1'i kadar daha az CO oluşmuştur. Tek başına kömür gazlaştırmada oluşan CO₂'nin ürün gazı karışımındaki oranı %9,0 iken birlikte gazlaştırmada oluşan CO₂'nin gaz karışımındaki oranı %10,7 olmuştur.

Gaz bileşimlerinde CH₄ gazı açısından anlamlı bir değişikliğe rastlanmamıştır. Sonuç olarak sorgum biyokütlesi ile birlikte gazlaştırma işlemi Tunçbilek kömürünün gazlaştırılmasında oluşan gaz bileşiminde herhangi belirgin bir değişikliğe sebebiyet vermemekle beraber elde gazın miktarında artış meydana getirerek pozitif etki yaratmıştır. Kömür / biyokütle karışımının biyokütle oranı, hem toplam gaz hacminde hem de karbon dönüşüm verimlerinde. Biyokütlenin yüksek reaktivitesinin bir sonucu olarak uçucu bileşenler hızla serbest radikallere dönüşür ve bu radikaller ayrışma, oksidasyon ve gazlaşma reaksiyonlarını artırır [41]. Bu nedenle gazlaşan kömür/biyokütle karışımındaki karbon dönüşümleri biyokütle ile birlikte gazlaştırma prosesinde artma eğilimindedir ve toplam gaz hacminde artış görülmesi bu duruma ithaf edilir. Tek başına kömürü gazlaştırmak yerine birlikte gazlaştırmanın avantajı, kömürün hidrojen üretim reaksiyonlarında katalizör görevi gören biyokütlenin inorganik bileşenlerinden gelir. Dolayısı ile gazlaşan karışım içinde yer alan biyokütlenin varlığı, hidrojen üretiminde yer alan reaksiyonlardan olan su-gaz ve su gaz değişim reaksiyonlarında katalitik etki göstererek üretilen gaz karışımında hidrojen miktarının artmasına neden olmaktadır.

Tek başına kömür için, katalitik kömür gazlaştırma prosesi yüksek karbon dönüşümleri ve kok kömürü aglomerasyonunun engellenmesi açısından avantajlıdır. Biyokütle yapısında var olan inorganik içerikten kaynaklı, birlikte gazlaştırma prosesinde katalizör kullanılmaksızın da bu etkileri gözlemlemek mümkündür. Ancak prosesin iyileştirilebilmesinde herhangi bir katkı sağlanıp sağlanmayacağına değerlendirilmesi açısından, çalışmanın bu bölümünde ekstra katalizör kullanımının birlikte gazlaşmaya etkisi incelenmiştir. 0,5 mL dk⁻¹ su akış hızı ve 900 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde, Na₂CO₃, Fe₂O₃ ve NiCl₂ katalizörlerinin Tunçbilek/sorgum karışımının birlikte gazlaştırması üzerine etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar Tablo 3'de özetlenmiştir.

Tablo 3. 0,5 mL dk⁻¹ su akış hızı ve 900 °C sıcaklıkta, katalizör kullanılarak yapılan birlikte gazlaştırma deneylerinden elde edilen gazların toplam hacimleri ve bileşimleri

Katalizör	Toplam Gaz Hacmi (mL)	Gaz Kompozisyonu			
		%H ₂	%CO	%CH ₄	%CO ₂
-	2730±36	68,0±1,1	18,3±0,9	3,3±0,2	10,7±0,7
Fe ₂ O ₃	2810±41	70,0±0,9	16,9±0,7	4,1±0,6	9,3±0,6
Na ₂ CO ₃	2945±23	71,1±0,8	10,4±0,6	2,9±0,3	15,6±1,0
NiCl ₂	2976±44	70,8±0,9	16,8±1,7	2,1±0,1	10,3±0,9

3.1.1. Katalizör etkisi

Tek başına kömür için, katalitik kömür gazlaştırma prosesi yüksek karbon dönüşümleri ve kok kömürü aglomerasyonunun engellenmesi açısından avantajlıdır. Biyokütle yapısında var olan inorganik içerikten kaynaklı, birlikte gazlaştırma prosesinde katalizör kullanılmaksızın da bu etkileri gözlemlemek

mümkündür. Ancak prosesin iyileştirilebilmesinde herhangi bir katkı sağlanıp sağlanmayacağına değerlendirilmesi açısından, çalışmanın bu bölümünde ekstra katalizör kullanımının birlikte gazlaşmaya etkisi incelenmiştir. 0,5 mL dk⁻¹ su akış hızı ve 900 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde, Na₂CO₃, Fe₂O₃ ve NiCl₂ katalizörlerinin Tunçbilek/sorgum karışımının birlikte gazlaştırması üzerine etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar Tablo 3'de özetlenmiştir.

Birlikte gazlaştırmanın kömür gazlaştırma prosesinde yarattığı pozitif etki oldukça belirgindir. Katalizör kullanımı ise bu pozitif etkiyi bir miktar daha arttırarak gazlaşma prosesini daha verimli hale getirmiştir. Ayrıca kullanılan tüm katalizörler ürün gazı içeriğindeki H₂ yüzdesini arttırmıştır (%2-%3). En yüksek gaz hacmi Na₂CO₃ ve NiCl₂ katalizörünün kullanıldığı deneylerden elde edilmiştir. Bu durum 700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda elde edilen ürün gazı içeriğinin CO ve H₂ yönünden zengin olmasına neden olmuştur. NiCl₂ varlığında H₂ gazında %2,8'lik artış gözlenmiştir.

Karışımındaki %CO oranı, katalizör kullanılmaksızın yapılan gazlaştırmaya kıyasla az olmakla birlikte, diğer katalizörler eşliğinde yapılan gazlaştırmalara nazaran daha yüksektir. Na₂CO₃ eşliğinde yapılan gazlaştırmada ürün gazındaki %H₂ değeri %71,1 ile en yüksek değerde iken, %CO oranının katalizörsüz gazlaştırmaya oranla gazın yaklaşık %8 azaldığı ve %CO₂ oranının ise yaklaşık %5 arttığı gözlemlenmektedir. Sodyum gibi alkali metaller, gazlaşma esnasında büyük aromatik halka oluşumlarının ve yüksek molekül ağırlıklı uçucu hidrokarbonların oluşumunu engeller. Dolayısı ile bu ürünlerin düşük molekül ağırlıklı gazlaşma ürünlerine dönüşür. Bu durum gazlaşma verimine toplam gaz hacmi açısından pozitif etki sağlar [42]. Fe₂O₃ eşliğinde yapılan gazlaştırma sonrası ürün içeriğindeki H₂ gazı katalizörsüz gazlaştırmaya oranla %2 daha fazladır. Kömür pirolizi esnasında açığa çıkan hidrokarbonların buhar reformlama reaksiyonlarının hızları uygun bir oksijen verici varlığında artabilmektedir. FeO-Fe₂O₃ dönüşümü için yapılan termodinamik analizler, bu dönüşümün sentez gazının H₂ gazına dönüşümünde etkin olan su gaz değişim reaksiyonunu destekleyecek ideal entalpiye sahip olduğunu göstermiştir [43]. Ancak, H₂ gazı da bu koşullarda Fe₂O₃ tarafından eş zamanlı olarak oksitlenmektedir ve dolayısı ile hidrokarbon dönüşümleri ile artan gaz miktarı içeriğindeki H₂ gazının bir kısmı Fe₂O₃ tarafından oksitlenerek hem hidrojen gazının gaz karışımındaki oranının azalmış olması hem de oluşan toplam gaz hacminin diğer katalizörlere kıyasla düşük olması muhtemeldir. Fe₂O₃ katalizörü ayrıca CO-CO₂ dönüşümlerini de destekleyecek reaksiyonlarda yer alarak gaz karışımı içerisindeki CO oranının azalmasına ve CO₂ oranının ise artmasına neden olmuştur.

3.2. Sorgum hidrolizati ile birlikte gazlaştırma

Çalışmanın bu bölümünde Tunçbilek linyiti katı sorgum biyokütlesi yerine sub-kritik su ortamında hidrolizi gerçekleştirilmiş sorgum hidrolizati ile birlikte gazlaştırılmıştır. Deneyler gazlaştırma sıcaklığına ulaşmış sisteme, işlenmemiş biyokütle içeriğinde eş değer organik karbon içeren hidroliz çözeltisinin, 0,5 mL dk⁻¹ akış hızında gönderilmesi yoluyla gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar elde edilen toplam gaz hacmi ve gazın içeriği açısından değerlendirilerek işlenmemiş biyokütle ile yapılan birlikte gazlaştırma deneyleri sonuçları ile kıyaslanmıştır (Tablo 4).

Tablo 4. Tunçbilek linyitinin sorgum hidrolizati ile 0,5 mL dk⁻¹ hidrolizat akış hızı ve 900°C sıcaklıkta birlikte gazlaştırmasından elde edilen gaz ürünlere ait sonuçlar

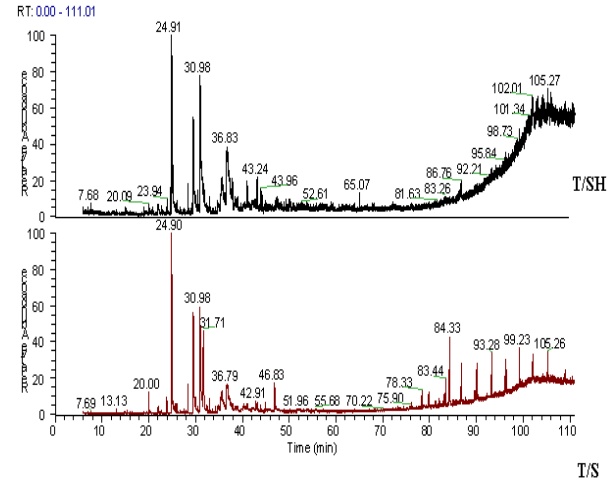
Katalizör	Toplam Gaz Hacmi (mL)	Gaz Kompozisyonu			
		%H ₂	%CO	%CO ₂	%CH ₄
T	1770±36	68,0±1,0	9,0±0,6	19,2±0,9	3,8±0,1
T/S	2430± 28	68,0±1,3	10,7±0,8	18,3±0,6	3,0±1,1
T/SH*	2810±35	70,0±1,1	9,3±0,5	16,6±0,7	4,1±0,1

*Sorgum hidrolizati

Sorgum hidrolizati ile yapılan gazlaştırmada toplam gaz hacmi (2810 mL) , Tunçbilek linyitinin hem tek başına (1770 mL), hem de öğütülmüş katı sorgum biyokütlesi ile birlikte gazlaştırılmasından elde edilen (2430 mL) toplam gaz hacimlerinden belirgin bir şekilde daha fazladır. Ayrıca, sorgum biyokütle hidrolizati ile yapılan birlikte gazlaştırmada gaz bileşimindeki % CO ve % CO₂ oranı (sırasıyla % 9,3 ve % 16,6) katı biyokütle ile yapılan birlikte gazlaştırmadan elde edilen % CO ve % CO₂ oranlarına nazaran (sırasıyla %10,7 ve % 18,3) azalmıştır ve H₂ oranı ise % 2'lik bir artış göstermiştir. Lignoselülozik materyallerde selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç ana bileşen mevcuttur. Bu bileşenlerden selüloz yüksek derecede düzenli (% 60) kristal yapı özelliği gösterir ve suda çözünmez. Hemiselüloz ise polimerizasyon derecesi selüloza göre daha düşük dallanmış bir yapıya sahiptir. Lignin ise üç boyutlu aromatik amorf yapıya sahiptir ve lignoselülozik madde yapısının en hidrofobik bileşenidir. Biyokütlenin bu karmaşık kimyasal yapısı, hidroliz işlemi parçalanarak ile suda çözünebilir oksijenli bileşiklere (şekerler, şeker alkoller ve gliserol vb.) dönüştürülür. Bu çözündürme ön işlemi sonucu oluşan nispeten daha küçük yapılara sahip moleküllerin gaz ürünlere dönüşümü, biyokütlenin işlenmemiş karmaşık yapısına nazaran daha kolay bir hale gelebilmektedir. Tunçbilek linyitinin sorgum hidrolizati ile yapılan gazlaştırmada elde edilen gaz ürün miktarının daha fazla olması bu duruma atfedilmiştir.

Gazlaştırma işlemleri sonrasında toplanan sıvı ürünlerin GC/MS analizleri gerçekleştirilerek ürün dağılımları incelenmiştir. Ortak olarak tüm gazlaştırma deneylerinden sonra edilen sıvı ürünler yüksek konsantrasyonlarda fenol ve türevleri ile

alifatik hidrokarbonlar içermektedir. Sorgum hidrolizatının birlikte gazlaştırma öncesi yapılan GC-MS analizleri sonucu içeriğinde özellikle ligninden kaynaklanan parçalanma ürünleri olan, fenol, 4-methoxy fenol, 3-etil fenol, 4-asetil-1,3,5-trimetilpirazol, 2,6-dimetoksi-fenol, vanilin, p-hidroasetofenon, bütilfitalat bileşiklerine rastlanmıştır. İşlenmemiş sorgum ve sorgum hidrolizati ile yapılan birlikte gazlaştırma deneyleri sonrası sıvıların GC-MS spektrumlarının karşılaştırılması Şekil 2'de verilmektedir.



Şekil 2. Tunçbilek linyitinin sorgum biyokütlesi ve sorgum biyokütle hidrolizati ile yapılan birlikte gazlaştırma deneylerinden sonra rezervuarda toplanan sıvıların GC/MS analizlerinin karşılaştırılması.

İşlenmemiş sorgum ile yapılan gazlaştırma sonrası sıvı içeriğinde fenol ve türevi bileşenlerin yanı sıra 2-izopropil-10-metil fenantren (dk 84,33), 3-hekzilheptadekan (dk 86,86), 3-Etil-5(2-etilbütil)oktadekan (dk 90,13), 9-hekzil heptadekan (93,23) gibi karmaşık yapıya büyük moleküllere rastlanırken, hidrolizat ile yapılan deneylerden toplanan sıvı içeriğinin yalnızca fenol ve türevlerinden oluştuğu görülmektedir (dk. 24,90 fenol; dk. 30,98 3-metil fenol; dk. 31,71 4-etilfenol) (Şekil 2). Bu durum, işlenmemiş katı biyokütle yerine çözüldürülmüş biyokütle kullanılarak yapılan gazlaştırma deneylerinde gaz ürünlere dönüşmeden kondense olan büyük moleküllü karmaşık yapıya hidrokarbonlar yerine gaz ürüne dönüşebilen nispeten küçük moleküllü yapıların gazlaşma reaksiyonlarında yer aldığı savını desteklemektedir.

4. Sonuç

Bu çalışmada Tunçbilek linyiti öğütülmüş katı sorgum biyokütlesi ve sub-kritik su koşullarında hidroliz edilmiş sorgum hidrolizati ile birlikte gazlaştırılmıştır. Birlikte gazlaştırma deneylerinden elde edilen toplam gaz miktarı, Tunçbilek linyitinin ve sorgum biyokütlesinin aynı koşullarda tek başlarına gazlaştırılmalarından elde edilenden daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Sorgum ile yapılan birlikte gazlaştırma deneylerinde katalizör kullanımı hem

elde edilen toplam gaz hacimlerinde hem de gazların bileşimindeki hidrojen gazı oranlarında artışa neden olmuştur ve gazlaştırmada gaz miktarları açısından en etkin katalizörler Na_2CO_3 ve NiCl_2 olarak belirlenmiştir. Sorgum hidrolizati ile yapılan birlikte gazlaştırma deneylerinde elde edilen toplam gaz hacmi (2810 mL), öğütülmüş katı sorgum biyokütlesi ile yapılan birlikte gazlaştırmadan elde edilen toplam gaz hacminden (2430 mL) daha fazla olmuştur. Bu durum biyokütlenin suda çözündürülmesi sonucu elde edilen hidrolizatın daha kolay gazlaşabilen içeriğe sahip olduğunu göstermiştir. Kömürle birlikte yapılan gazlaştırma deneylerinde sorgumun sinerjik etki yaptığı gözlemlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar ve Projeler Birimi (BAP) tarafından FDK-2015-3741 no'lu proje ile desteklenmiştir.

Kaynakça

- [1] World Energy Resources 2016. World Energy Council <https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2016/10/World-Energy-Resources-Full-report-2016.10.03.pdf> (Erişim tarihi 10.10.2018).
- [2] World Energy Outlook, 2016. https://www.iea.org/media/publications/weo/WEO2016_Chapter1.pdf (Erişim tarihi: 10.04.2017).
- [3] Minchener, J.A. 2005. Coal gasification for advanced power generation. *Fuel*, 17, 2222-35.
- [4] Mallick, D., Mahanta, P., Moholkar, V.S. 2017. Co-gasification of coal and biomass blends: Chemistry and engineering. *Fuel*, 204, 106-28.
- [5] Veraa, M.J., Bell, A.T. 1978. Effect of alkali metal catalysts on gasification of coal char. *Fuel*, 57(4), 194-200.
- [6] Moore, T.A., Pearce, S. 2006. Hydrogen from coal. *International Journal of Coal Geology*, 65 (3-4), 171-2.
- [7] Stiegel, G.J., Ramezan, M. 2006. Hydrogen from coal Gasification: An economical pathway to a sustainable future. *International journal of coal geology*, 65 (3-4), 173-190.
- [8] Veraa, M.J., Bell, A.T. 1978. Effect of alkali metal catalysts on gasification of coal char. *Fuel*, 57 (4), 194-200.
- [9] Masnadi, M.S., Grace, J.R., Bi, X.T., Lim, C.J., Ellis, N., Li, Y.H., Watkinson, A.P. 2015. From coal towards renewables: catalytic/synergistic effects during steam co-gasification of switchgrass and coal in a pilot-scale bubbling fluidized bed. *Renew Energy*, 83, 918-930.
- [10] Masnadi, M.S., Grace, J.R., Bi, X.T., Lim, C.J., Ellis, N. 2015. From fossil fuels towards renewables: inhibitory and catalytic effects on carbon thermochemical conversion during co-gasification of biomass with fossil fuels *Appl. Energy*, 140, 196-209.
- [11] Mckee, D.W. 1983. Mechanisms of alkali metal catalysed gasification of carbon. *Fuel*, 62, 170-175.
- [12] Mckee, D.W., Chatterji, D. 1975. The catalytic behavior of alkali metal carbonates and oxides in graphite oxidation reactions. *Carbon*, 13, 381-390.
- [13] Pan, Y.G., Velo, E., Roca, X., Manya, J.J., Puigjaner, L. 2000. Fluidized-bed co-gasification of residual biomass/poor coal blends for fuel gas production. *Fuel*, 79(11), 1317-1326.
- [14] Sjöström, K., Chen, G., Yu, Q., Brage, C., Rosen, C. 1999. Promoted reactivity of char in co-gasification of biomass and coal: synergies in the thermochemical process. *Fuel*, 78 (10), 1189-1194.
- [15] Brown, C.R., Liu, K., Norton, G. 2000. Catalytic effects observed during the co-gasification of coal and switchgrass. *Biomass Bioenergy*, 18 (6), 499-506.
- [16] Howaniec, N., Smolinski, A., Stanczyk, K., Pichlak, M. 2011. Steam co-gasification of coal and biomass derived chars with synergy effects as an innovative way of hydrogen-rich gas production. *Int J Hydrogen Energy*, 36(22), 14455-14463.
- [17] Ren, H.J., Zhang, Y.Q., Fang, Y.T., Wang, Y. 2012. Co-gasification properties of coal char and biomass char. *Journal of Fuel Chemistry and technol*, 40 (2), 143-148.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] Ellis, N., Masnadi, S.M., Roberts, D.G., Kochanek, M.A., Ilyushechkin, A.Y. 2015. Mineral matter interactions during co-pyrolysis of coal and biomass and their impact on intrinsic char co-gasification reactivity. *Chemical Engineering Journal*, 279, 402-408.
- [21] Brar, J.S., Singh, K., Wang, J., Kumar, S. 2012. Gasification of Coal and Biomass: A review. *Int J Forestry Research*, 363058:10.

- [22] Kezhong, L., Zhang, R., Bi, J. 2010. Experimental study on syngas production by cogasification of coal and biomass in a fluidized bed. *Int J Hydrogen Energy*, 35, 2722–2726.
- [23] Velez, F.J., Chejne, F., Valdes, C.F., Emery, E.J., Londono, C.A. 2009. Co-gasification of Colombian coal and biomass in fluidized bed: An experimental study. *Fuel*, 88(3), 424–430.
- [24] Wang, L.Q., Chen, Z.S. 2013. Gas Generation by co-gasification of biomass and coal in an autothermal fluidized bed. *Applied Thermal Engineering*, 59, 278–282.
- [25] 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.
- [26] Jeong, H.J., Hwang, I.S., Hwang, J. 2015. Co-gasification of bituminous coal-pine sawdust blended char with H₂O at temperatures of 750–850 °C. *Fuel*, 156, 26–29.
- [27] Song, Y.C., Ji, M.S., Feng, J., Li, W.Y. 2015. Product distribution from co-gasification of coal and biomass in a fluidized-bed reactor. *Energy sources, Part A: Recovery, utilization and Environmental Effects*, 37 (23), 2550–2558.
- [28] Pinto, F., Franco, C., Andre', R.N., Tavares, C., Dias, M., Gulyurtlu, I., Cabriata, I. 2003. Effect of experimental conditions on CO gasification of coal, biomass and plastics wastes with air/steam mixtures in a fluidized bed system. *Fuel*, 82, 1967-1976.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] Kumabe, K., Hanaoka, T., Fujimoto, S., Minowa, T., Sakanishi, K. 2007. Co-gasification of woody biomass and coal with air and steam. *Fuel*, 86 (5–6), 684–689.
- [32] Collot, A.G., Zhuo, Y., Dugwell, D.R., Kandiyoti, R. 2003. Co-pyrolysis and co-gasification of coal and biomass in bench scale fixed-bed and fluidized bed system. *Fuel*, 82(15-17), 1967-1976.
- [33] Valdés, C.F., Marrugo, G., Chejne, F., Montoya, J.I., Gomez, C.A. 2015. Pilot-scale fluidized-bed co-gasification of palm kernel shell with sub-bituminous coal. *Energy Fuels*, 29(9), 5894-5901.
- [34] Che, D., Sun, Y., Li, S. 2016. Exergy analysis of co-gasification process of pine sawdust and lignite in fluidized bed. *Taiyangneng Xuebao/Acta Energiae Solaris Sinica*, 37(4), 968–973.
- [35] Feroso, J., Arias, B., Plaza, M.G., Pevida, C., Rubiera, F., Pis, J.J. 2009. High-pressure CO-gasification of coal with biomass and petroleum coke. *Fuel Process Technol*, 90, 926–958.
- [36] Howainec, N., Smolinski, A. 2014. Effect of fuel blend composition on the efficiency of hydrogen-rich gas production in co-gasification of coal and biomass. *Fuel*, 128, 442–450.
- [37] Lapuerta, M., Hernandez, J.J., Pazo, A., Lopez, J. 2008. Gasification and co-gasification of biomass wastes; effect of the biomass origin and the gasifier operating conditions. *Fuel Process Technol*, 89, 828–837.
- [38] Li, K., Zhang, R., Bi, J. 2010. Experimental study on syngas production by co-gasification of coal and biomass in a fluidized bed. *Int J Hydrogen energy*, 35, 2722–2726.
- [39] Meryemođlu, B., Hesenov, A., Irmak, S., Atanur, O., Erbatur, O. 2010. Aqueous phase reforming of biomass using various types of supported precious metal and raney-nickel catalysts for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy*, 35, 12580–12587.
- [40] Seer, A., Küet, N., Faki, E., Hasanođlu, A. 2018. Comparison of co-gasification efficiencies of coal, lignocellulosic biomass and biomass hydrolysate for high yield hydrogen production. *Int J Hydrogen energy*, 43, 21269–21278.
- [41] Huang, J., Yitian, F., Chen, H., Wang, Y. 2003. Coal gasification characteristic in a pressurized fluidized bed, *Energy Fuels*, 17, 1474–1479.
- [42] Ding, L., Zhou, Z., Guo, Q., Yu, G. 2015. Catalytic effects of Na₂CO₃ additive on coal pyrolysis and gasification. *Fuel*, 142, 134–144.
- [43] Mondal, K., Piotrowski, K., Dasgupta, D., Hippo, E., Wiltowski, T. 2005. Hydrogen from coal in a single step. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(15), 5508–5517.