



## CO<sub>2</sub> GASIFICATION OF BURSA MUSTAFA KEMALPAŞA (M.K.P) LIGNITE

Y. BOZKURT & A. SINAĞ\* & A.T. TEKEŞ & Z. MISIRLIOĞLU & M.CANEL

Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Beşevler-Ankara  
\*[sinag@science.ankara.edu.tr](mailto:sinag@science.ankara.edu.tr)

### ABSTRACT

Reaction capabilities of cokes obtained by coking of Bursa Mustafa Kemal Paşa (MKP) lignite at different temperatures in the gasification and combustion reactions are investigated. The ignition temperatures of the samples impregnated by Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as catalyst. are determined and it is observed that ignition temperatures are decreased in the presence of catalyst. Then the coke samples with and without catalyst are gasified by CO<sub>2</sub> (Boudouard reaction) at the temperatures between 900-1000°C and Arrhenius curve is plotted against the gasification temperatures. The Arrhenius constant and Activation energies are determined for each sample. It is found that catalyst leads to an increase in the rate of C – CO<sub>2</sub> reactions as a result of decrease in Activation energy.

**Keywords:** Gasification, Catalyst, Lignite, Reactivity

## BURSA MUSTAFA KEMALPAŞA (M.K.P) LİNYİTİNİN CO<sub>2</sub> İLE GAZLAŞTIRILMASI

### ÖZET

Bursa Mustafa Kemal Paşa (MKP) linyitinden farklı sıcaklıklarda elde edilen kokların gazlaştırma ve yakma tepkimelerindeki tepkime yetenekleri incelenmiştir. Numunelere Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> emdirilerek elde edilen katalizörlü kokların tutuşma sıcaklıkları da belirlenmiş ve katalizörün tutuşma sıcaklığını düşürdüğü gözlenmiştir. Daha sonra katalizör emdirilmiş ve katalizörsüz kok örnekleri 900-1000°C aralığındaki farklı sıcaklıklarda CO<sub>2</sub> gazı ile Boudouard tepkimesine ( $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ ) göre gazlaştırılmış ve her bir örnek için Arrhenius doğruları çizilerek gazlaşma işleminin aktivasyon enerjileri ile Arrhenius sabitleri belirlenmiştir. Katalizörün reaksiyon hızını artırarak, aktifleşme enerjisini düşürdüğü saptanmıştır [1].

**Anahtar Kelimeler:** Gazlaştırma, Katalizör, Linyit, Reaktivite

### 1. GİRİŞ

Kokların yüksek fırınlarda gazlaştırılması ve yanması reaksiyonlarında kokun tane iriliği ve ısıl değerinin dışında reaksiyon yeteneği de önemli rol oynar. Son zamanlara kadar yüksek

fırınlarda metalurjik amaçla kullanılan kokun reaksiyon yeteneğinin büyük olmasının gerektiği şeklindeki kanı oldukça yaygındı. Cevherin tam olarak indirgenmesi için sıcaklığın nispeten düşük olduğu yüksek fırının üst kısmında CO derişiminin olabildiğince büyük olması gerektiği düşünülürse bu yaklaşım doğrudur. Ancak cevherin yüksek sıcaklıkta bulunduğu dolayısıyla indirgenme hızının büyük olduğu ve gazın cevherle temas süresinin de yeterli olduğu bölgelerde CO derişiminin yüksek olması istenmez. Zira bu durumda yüksek fırından çıkan gaz kullanılmamış fazla miktarda CO içerir. Kokun pahalı bir ürün olduğu göz önünde bulundurulursa indirgenmek istenen demir cevherinin tonu başına kullanılan kok miktarının ve yüksek fırından çıkan gaz içindeki CO miktarının azaltılması ve indirgeme işleminin daha düşük sıcaklıklarda yapılabilmesi konusundaki araştırmaların önemi ortaya çıkar. Yüksek fırında reaksiyon yeteneği düşük kok kullanılarak harcanan kok miktarında azalma sağlanabilir.

Katı yakıtın reaksiyon verme yeteneği yüksek fırınlar dışında kireç ocağı fırınlarında iri parçalı kireç eldesinde ve CO oluşumunda ısının optimum şekilde kullanılmasında önemli rol oynar. Burada  $C + CO_2 \rightarrow 2CO$  reaksiyonunun söz konusu olduğu indirgenme bölgesinin kısa olması için kalitesi yüksek, iri taneli ve fazla reaktif olmayan kok kullanmak gerekir. Modern kireç ocaklarında çıkan gaz içerisindeki CO miktarı yalnızca % 1,5 – 2' dir. Bu nedenle metalurjik eritme fırınlarında olduğu gibi burada da reaktifliği küçük olan kokun kullanılmasının ekonomik açıdan fazla önemi yoktur.

Fakat bir çok yerde olduğu gibi kaliteli yüksek sıcaklık koku yerine odun kömürü veya düşük sıcaklık koku gibi yakıtlar kullanılırsa yakıtın reaktifliğinin önemi göz ardı edilemez. Isıl verimi düşük olan fırınlarda CO miktarı % 10'lara kadar yükselebileceği için katı yakıtın reaktifliği önem kazanır. CO miktarını aşağı çekmek amacıyla teknik çapta uygulanan proseslerde reaksiyon yeteneği az olan koklar kullanılmaktadır. Buna karşı çapı yaklaşık 20 mm dolayındaki kireç parçalarının ısıtılması sırasında yakıtın tutuşmasında ortaya çıkan sorunları gidermek için reaksiyon verme yeteneği yüksek olan yakıtların kullanılması önerilmektedir. Bu gibi nedenlerle kok reaktivitesinin tayini sanayi de oldukça önem taşımaktadır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

Deneylerde Bursa Mustafa Kemal Paşa Alpagut kompoze linyiti kullanılmıştır. Numuneler öncelikle 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C ve 900 °C sıcaklıkta azot gazı ortamında ısıtılarak bu sıcaklıklardaki kok örnekleri elde edilmiştir. Burada elde edilen koklar, koklaştırıldıkları sıcaklıklara göre adlandırılmışlardır. Daha sonra elde edilen koklar havadan nem kapmaması için kapalı kaplarda saklanmıştır. Buradan alınan örnekler öğütülmüş, elenip istenilen tane büyüklüğüne getirildikten sonra diğer deneylerde kullanılmıştır. Gazlaştırma deneylerinde kullanılan sistem daha önceki çalışmalarda verilmiştir [2, 3].

Buna göre elde edildiği sıcaklığa göre adlandırılan (Örn: 500A °C Koku) 0,3-2 mm tane iriliğinde yaklaşık 5 gramlık kısım reaktörün tepesindeki hazneye konulmuştur. Reaktör fırın içine yerleştirilerek gazlaşmanın yapılacağı sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Daha sonra içinden belirli debide CO<sub>2</sub> gazı geçirilen borusal reaktöre gazlaştırılacak numune düşürülmüş ve bu an t = 0 zamanı olarak kaydedilmiştir. Katalizör kullanılarak yapılan deneyde ise 0,1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisiyle emdirilmiş kok aynı işlemlere tabi tutulmuştur.

Katalizör-kok karışımının hazırlanışı: öncelikle 0,1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi hazırlanmıştır. Daha sonra bu çözelti kok ile birlikte uygun bir deney kabında homojen bir karışım elde edilene kadar karıştırılmış ve 24 saat beklemeye bırakılmıştır. Bu karışım süzülerek 105 °C ± 5 °C' ta ayarlanmış etüvde kurumaya bırakılmıştır.

Boudouard tepkimesinin derecesi ortamdaki karbonmonoksit miktarıyla değişebileceğinden, gaz akış debisi ayarlanarak deneyler CO derişiminin % 20-40 arasında kalacağı şekilde yapılmıştır.

Deneyin başlangıcından itibaren 30 dakika geçtikten sonra CO<sub>2</sub> tüpü kapatılarak gaz gönderilmesine son verilmiş ve reaktör fırından dışarı çıkarıldıktan sonra üzerine hava püskürtülerek soğutulmuştur. Reaktör içinde gazlaşmadan kalan artık kok tartılarak kütlesi kaydedilmiştir. Deney sırasında kokun sıcaklığı ve reaktörden çıkan gaz akımı içindeki CO derişimi sürekli olarak kaydedilmiş ve buradan tepkime hız sabitleri hesaplanmıştır. Tepkime hız sabitlerinin gazlaştırma sıcaklığına karşı grafiğe geçirilmesinden Arrhenius eğrileri ve her tepkime için aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Tutuşma sıcaklığının ölçülmesi ile ilgili teorik ve deneysel veriler daha önceki çalışmalarda verilmiştir [2,3,4]. Tutuşma sıcaklığı katının oksijenle tepkimeye girebilme yeteneğinin yanında deney koşullarına da bağlıdır. Bu nedenle tutuşma sıcaklığından bahsedilirken çalışma koşulları da belirtilmelidir.

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

**Çizelge 1.** Bursa MKP Alpagut (BMA) Kompoze Linyitinden Elde Edilen Kok Örneklerinin Kimyasal Analiz Sonuçları (Havada Kurutulmuş Temel)

Kokun elde edildiği sıcaklık (°C)	% Nem (m/m)	% Uçucu madde (m/m)	% Kül (m/m)
500	4,2	29,1	26,3
600	4,5	21,7	22,8
700	3,7	11,9	28,3
800	2,1	13,2	28,7
900	2,2	10,1	30,3

Gazlaştırma deneylerinde kullanılan kokların analiz sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.

### 3.1 Tutuşma sıcaklığı deney sonuçları

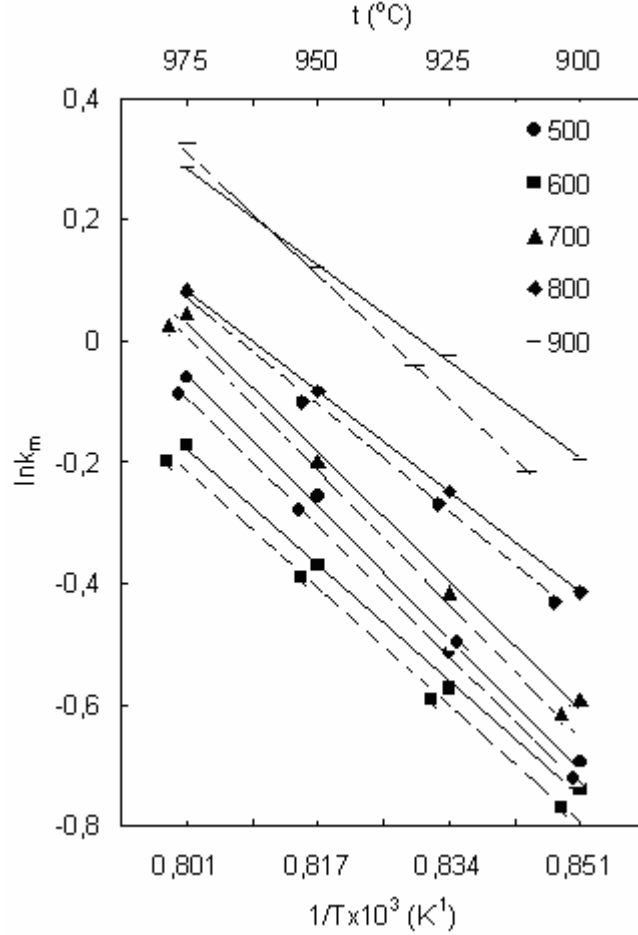
**Çizelge 2.** Bursa M.K.P Alpagut Koklarının Tutuşma Sıcaklıkları Sonuçları

Numune	Kok	Kok + Katalizör (0,1M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )
	Tutuşma Sıcaklığı (°C)	Tutuşma Sıcaklığı (°C)
500	233	217
600	243	240
700	260	255
800	275	270
900	288	280

Katalizörsüz ve katalizör emdirilmiş numunelerin tutuşma sıcaklıkları Çizelge 2’de verilmiştir. Buna göre, koklaşma sıcaklığının artması ile beraber uçucu maddelerin kömür yapısından ayrılması çok daha kolay olmaktadır. Bu nedenle kömürün oksijen ile yanma tepkimesi zorlaşmakta ve tutuşma sıcaklığı da yükselmektedir. Kokların yapısından kolayca ayrılabilen uçucu bileşenler katı içindeki karbona oranla oksijenle daha kolay tepkimeye gireceğinden, uçucu madde miktarı arttıkça tutuşma sıcaklığı azalmaktadır. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> katalitik etkisi nedeniyle tutuşma sıcaklığı azalmaktadır. Katalizör etkisini elektron transfer mekanizmasıyla açıklamak mümkündür. Kömürdeki asidik yüzey oksitlerinin nötrleşmesi sonucu alkali ve toprak alkali metal atomları kristal yapısına girer. Metallerin serbest elektronları oksijen tarafından çekilir ve kararsız hale gelen yüzey oksitleri CO<sub>2</sub>’ e dönüşür. Yüzeyde ne kadar metal atomu varsa o kadar fazla serbest elektron olacağından yüzey oksitlerinin kararlılığı azalır ve CO<sub>2</sub>’ e dönüşümü kolaylaşır [4].

### 3.2. Kokların CO<sub>2</sub> ile Gazlaştırılmasına ait Deney Sonuçları

Bursa MKP Alpagut 500°C, 600°C, 700°C, 800°C ve 900°C koklarının katalizörsüz ve katalizörlü olarak 900°C, 925°C, 950°C ve 975°C’da CO<sub>2</sub> ile gazlaştırılması ile belirlenen hız sabitlerinin gazlaştırma sıcaklığına karşı Arrhenius eğrileri çizilmiştir. Bu eğriler Şekil 1’de gösterilmektedir. Kesikli çizgiler, Bursa MKP Alpagut koklarının katalizörsüz gazlaştırılması ile elde edilen değerler kullanılarak çizilen Arrhenius eğrilerini göstermektedir. Eğriden de görüldüğü gibi koklaşma sıcaklığı ve gazlaştırma sıcaklığı arttıkça tepkime hızı yani tepkimeye girme yeteneği artmaktadır.

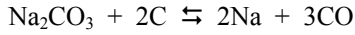


Şekil 1. Bursa MKP Alpagut koklarının CO<sub>2</sub> ile verdikleri tepkimeler için çizilen Arrhenius eğrileri

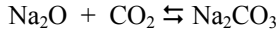
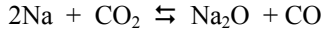
Şekil 1'den görüldüğü gibi katalizörlü ve katalizörsüz durumda 900  $^{\circ}\text{C}$  kokunun tepkime yeteneği en büyüktür. Kömürlerin koklaşması sırasında sıcaklık arttıkça kömür yapısında bulunan kolay uçucu bileşenler ayrılırken yeni gözenek ve/veya gözenekler oluşturmaktadır [5] ve CO<sub>2</sub> gazının gözenek içine difüzyonu daha kolay olmaktadır. Böylece hem kömür yüzeyinde hem de gözenek içinde tepkimeler olmaktadır.

Şekil 1'den ayrıca katalizörün tepkime hızını bir miktar arttırdığı yani, kömürün tepkime yeteneğinin arttığı görülmektedir. Spiro et al. [6] yaptıkları çalışmada kokların CO<sub>2</sub> ile katalitik olarak gazlaştırılması esnasında 800  $^{\circ}\text{C}$ ' nin altındaki sıcaklıklarda alkali metal karbonatları ile kok içindeki mineral safsızlıklar arasında etkileşmenin olması ve kok yüzünde kanalların ve çukurların oluşması, gazlaşma koşullarında katalizörün karbon yapısı üzerinde hareketli olduğuna işaret etmektedir.

Bu durum karbonatlı bileşiğin erime sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda da geçerlidir. Benzer durumlar oksijen ile oksidasyon, hidrojenle gazlaştırma ve buharla gazlaştırma için de geçerlidir [7, 8, 9, 10]. Burada gözlenen katalitik etki, karbon yapısı ile hareketli katalizör tanecikleri arasında kalan sınırlı bir bölgede gazlaşma hızının artmasına neden olmaktadır. Bu bulgular katalitik etki sırasında sıcaklık yardımıyla alkali karbonatların yüzeydeki çukurların uç kısımlarında kalan doymamış karbon atomları ile indirgenmesini belirten aşağıda gösterilen mekanizmaya uymaktadır [7].



İndirgeme sırasında oluşan alkali metal çok kısa süre içinde hızlı bir şekilde etrafını saran oksitleyici atmosferle reaksiyona girerek tekrar karbonat bileşiği haline dönüşmektedir.



Böylece çevrim tamamlanmaktadır.

Katalitik etkiyi açıklayan alternatif bir açıklama ise yüzeydeki iyonik etkileşimler dikkate alınarak yapılabilir [11]. Bu araştırmacılara göre K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 500°C un altındaki sıcaklıklarda bile karbon yüzeyinde bozularak nükleofilik [K<sup>+</sup> - O<sup>-</sup> - C] kompleksi oluşturmakta, bu da daha sonra CO<sub>2</sub> ile gazlaştırma sırasında aktif merkez olarak görev yaparak gazlaşma hızını artırmaktadır.

Daha sonra k hız sabitlerinden yararlanılarak  $k=A \cdot e^{-E_a/RT}$  eşitliği ile verilen Arrhenius eşitliğinden E<sub>a</sub> ve A değerleri belirlenmiştir. Burada A = Arrhenius sabiti, E<sub>a</sub> = Aktifleşme enerjisidir. Bursa MKP Alpagut koklarının katalizörsüz ve katalitik gazlaştırılması sonucu hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 3’de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.** Bursa MKP Koklarının Gazlaştırılması Sonucu Hesaplanan Kinetik Parametreler

Koklaşma Sıcaklığı (°C)	Kok		Kok + 0,1M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
	E <sub>a</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	A (dak <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (kJ.mol <sup>-1</sup> )	A (dak <sup>-1</sup> )
500	113,1	50338	107,7	29996
600	104,1	18685	94,8	7731
700	106,9	29083	105,7	27071
800	88,1	5259	82,4	3042
900	87,9	6307	79,2	2721

Çizelge 3’ den görüldüğü gibi katalitik gazlaştırma sonucu hesaplanan aktifleşme enerjileri katalizörsüz gazlaştırmadan elde edilen aktifleşme enerjisinden küçüktür. Kinetik açıdan incelediğimizde aktifleşme enerjisi büyüdükçe tepkime o derece zor olur. Yukarıda etki mekanizması da verilerek açıklandığı gibi Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> katalizör aktifleşme enerjisini düşürerek tepkime hızını artırmıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] Bozkurt Y. “Bazı Kok ve Kömürlerin Katalitik Gazlaştırılması”, Y.Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (1995), Ankara
- [2] Erincin D. Sınağ A. Mısırlıoğlu Z. and Canel M. *The Characterization of Burning and CO<sub>2</sub> Gasification of Chars from Mixtures of Zonguldak ( Turkey ) and Australian Bituminous Coals*. Energy Conversion&Management. 46 (2005), 2748 – 2761.
- [3] Sınağ A., Sinek K., Tekes A. T., Mısırlıoğlu Z., Canel, M. and Wang L. *Study on CO<sub>2</sub> gasification reactivity of chars obtained from Soma - Isiklar Lignite ( Turkey ) at various coking temperatures*. Chemical Engineering and Processing. 42 (2003), 1027 – 1031.
- [4] Sınağ A., “Kömür ve Kokların Yanma Özelliklerinin Belirlenmesi”, Y.Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (1995), Ankara
- [5] Moulıjn, J.A., Karsten, P.J.A., Jenkins, R.G. and Tromp, P.J.J. *The Thermoplasticity of Coal and Effect of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Addition in Relation to The Reactivity of The Char in Gasification*. Fuel. 65 (1986), 1450-1456.
- [6] C. L. Spiro, D. W. McKee, P. G. Kosky and E. J. Lamby. *Catalytic CO<sub>2</sub> Gasification of Graphite versus Coal Char*. Fuel. 62 (1983), 180.
- [7] McKee, D.W. and Chatterji, D. *The Catalytic Behaviour of Alkali Metal Carbonates and Oxides in Graphide Oxidation Reactions*. Carbon. 13, (1975), 381.
- [8] Baker, R.T.K. Catal. Rev.-Sci. Eng, 19(2) (1979), 261.
- [9] Coates, D.J., Evans, J.W., Cabrera, A.L., Somorjai, G.A. and Heinemann, H.J. *An Electron Microscopy Study of The Low temperature Catalysed Steam Gasification of Graphite*. Catal 80(1), (1983), 215.
- [10] Mims, C.A., Baker, R.T.K., Chludzinski and Pabst, J.K.. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Preprints, 28(1) (1983), 71.
- [11] Mims, C.A. and Pabst, J.K. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Preprints, 25(3) (1980), 258.

