

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOKÜTLE GAZLAŞTIRMASINDAN ELDE EDİLEN
SENTEZ GAZINDA HİDROJEN SÜLFÜR VE KARBONİL
SÜLFÜRÜN ÇİNKO OKSİT ADSORPSİYONU İLE GİDERİMİ**

CEVDET DOĞAN
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2022

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOKÜTLE GAZLAŞTIRMASINDAN
ELDE EDİLEN SENTEZ GAZINDA
HİDROJEN SÜLFÜR VE KARBONİL
SÜLFÜRÜN ÇİNKO OKSİT
ADSORPSİYONU İLE GİDERİMİ

CEVDET DOĞAN
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. BANU ÇETİN

GEBZE

2022

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**REMOVAL OF HYDROGEN SULFIDE
AND CARBONYL SULFIDE FROM
SYNGAS PRODUCED DURING BIOMASS
GASIFICATION BY ZINC OXIDE
ADSORPTION**

CEVDET DOĞAN
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY**
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. BANU ÇETİN

GEBZE
2022

	DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU
---	--------------------------------

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16/06/2022 tarih ve 2022/29 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 04/06/2022 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Cevdet DOĞAN'ın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr. Banu ÇETİN

ÜYE

: Prof. Dr. Mahir İNCE

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Özgün YÜCEL

ÜYE

: Doç. Dr. Burçak KAYNAK TEZEL

ÜYE

: Doç. Dr. Sema YURDAKUL

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada biyokütleden elde edilmiş sentez gazının içinde bulunan H_2S 'in ZnO adsorpsiyonu ile giderilmesi ve bu giderim sırasında ortaya çıkan COS oluşumuna etki eden parametrelerin (gaz bileşenler, sıcaklık, kalış süresi) sülfür giderme kapasitesine (SGK) etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Literatürde daha çok gerçek veya sentetik kömür gazlaştırma gazından H_2S giderim çalışmaları gerçekleştirilmekle birlikte giderim sırasında oluşan COS dikkate alınmamıştır. Bu çalışmada biyokütleden üretilmiş gerçek sentez gazı için H_2S giderimi gerçekleştirilip sülfür giderme kapasiteleri (SGK) hesaplanmıştır ve giderim sırasında oluşan COS 'a etki eden parametrelerin hem gerçek hem de sentetik sentez gazında incelenmesi hedeflenmiştir. Çalışmanın ilk kısmında hava üflemleri ve buhar üflemleri gazlaştırıcıda biyokütle kullanılarak üretilen sentez gazındaki H_2S 'in ZnO ile adsorpsiyonu sırasındaki farklı parametreler için (H_2O mevcudiyeti, saatlik boşluktaki gaz geçiş hızı (SBGH), adsorbant miktarı, sıcaklık) performansı ve COS oluşumu izlenmiştir. İkinci bölümde COS oluşumunun anlaşılması amacıyla sentez gazı karışımı için serbest enerji minimizasyonu yapılarak denge halindeki konsantrasyonlar hesaplanmıştır ve laboratuvar ölçekli adsorpsiyon kolonundaki kararlı hal ile karşılaştırılmıştır. Kararlı haldeki sentetik sentez gazlarının CO ve/veya CO_2 ikili gaz karışımları için elde edilen $COS-H_2S$ dağılım trendine daha benzer olduğu görülmüştür. Üçüncü bölümde ise sentetik gaz karışımları kullanılarak H_2S 'in ZnO üzerine adsorpsiyonunu etkileyen parametreler araştırılmıştır. İkili gaz karışımlarıyla yapılan deneylerde CO 'un adsorpsiyon sırasında COS oluşturduğu için SGK'sını en fazla düşüren gaz olduğu görülmüştür. CO mevcudiyetinin etkisinin kuru sentez gazı karışımında da baskın olduğu görülmüştür. H_2O 'lu ikili gaz karışımının da SGK'yı azalttığı ve sıcaklığın artırılması ile SGK'nın arttığı görülmüştür. Sentetik sentez gazları için SBGH değerinin azalması ve sıcaklığın artması durumunda SGK'nın arttığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Hidrojen sülfür, karbonil sülfür, adsorpsiyon, biyokütle, sentez gazı, çinko oksit.

SUMMARY

In this study, it was aimed to investigate the removal performance of H₂S by ZnO adsorption from syngas produced from biomass and affecting parameters (gas composition, temperature, gas residence time etc.) on COS formation during H₂S removal. In previous studies, H₂S removal studies were carried out mostly from real or synthetic coal gasification gas, but COS formation during removal has not been considered. In this study, H₂S removal was performed for real syngas produced from biomass and sulfur removal capacities (SRC) were calculated. It is aimed to examine the parameters affecting the COS formed during the removal in both real and synthetic synthesis gas. Firstly, COS formation and the effects of different parameters (H₂O presence, gas hourly space velocity (GHSV), adsorbent amount, temperature) during the adsorption of H₂S on ZnO in the syngas produced using biomass in air-blown and steam-blown gasifiers was monitored. Secondly, to understand the formation of COS, free energy minimization was performed for the syngas mixture, the equilibrium concentrations were calculated, and compared with the steady state concentrations in the empty laboratory scale adsorption column. Finally, the parameters affecting the adsorption of H₂S on ZnO were investigated using synthetic gas mixtures. In experiments with binary gas mixtures, it was observed that CO is the gas that reduces the SRC the most since it creates COS during adsorption. It was observed that SRC increases when the GHSV value for synthetic syngas decreases and temperature increases.

Key Words: Hydrogen sulfide, carbonyl sulfide, adsorption, biomass, syngas, zinc oxide

TEŞEKKÜR

Bana bu tez boyunca yardımcı olan ve zor günlerimde bana cömertçe destek olan, bilgi ve tecrübesini benimle paylaşan saygı değer hocam Sayın Prof. Dr. Banu ÇETİN'e; tüm çalışmalarım boyunca -bu teşekkür yazısı da dahil- engin bilgi ve tecrübesini benden esirgemeyerek yol gösteren, akademik olarak gelişmemi sağlayan ve benden umudunu kesmeyen saygı değer hocam Dr. Ünal Şen'e, tez izleme komitemde yer alarak beni onurlandıran, bilgi ve desteklerini benimle paylaşan saygıdeğer hocamlarım sayın Prof. Dr. Mahir İNCE ve Dr. Öğr Özgün YÜCEL'e, deneysel çalışmalarım boyunca benden yardımlarını esirgemeyen Dr. Stefan RETSCHITZEGGER'e, Stefan MARTINI'ye ve bütün BEST GmbH çalışanlarına, doktora sürecinde bana göstermiş oldukları desteklerinden ve yaptığımız kahvaltılardan dolayı tüm dostlarıma ve iş arkadaşlarıma (buraya tek tek yazsam sığmayacağı için yazamadım kimse darılmasın), doktora tezimin yazımı süresince bana anlayış gösteren Antonija WIESER'e, tezin hikayesinin olduğunu bana hatırlatan Hikayeni Kap Gel ekibine, sadece bilgisiyle değil davranışlarıyla da beni akademik hayata ve hava kirliliği ve kontrolü konularına sevdiren Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK'e ve Doç. Dr. Burçak KAYNAK 'a, öğrenimim boyunca bana verdiği maddi ve manevi destekten dolayı Gebze Teknik Üniversitesi'ne saygılarımla teşekkür ederim.

Son olarak da beni dokuz ay karnında otuz üç yıl da sırtında taşıyan ve okula gitmemesine rağmen benim bütün ömrüm boyunca okusam da ulaşamayacağımı düşündüğüm bilgiye sahip olan annem Sultan DOĞAN'a en içten teşekkürlerimi, saygılarımla sunarım.

2214/A Doktora Araştırma Burs Programı kapsamında sağladıkları maddi ve manevi destekten dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1.1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç ve Kapsam	4
2. LİTERATÜR ÖZETİ	5
2.1. Biyokütle Gazlaştırması	5
2.2. Biyokütle Gazlaştırma Teknolojileri	9
2.2.1. Sabit Yataklı Gazlaştırıcılar	10
2.2.2. Akışkan Yataklı Gazlaştırıcılar	11
2.2.3. Sürüklemeli Akışlı Gazlaştırıcı	13
2.3. Sentez Gazından Sülfür Giderme	14
2.4. Sentez Gazından Adsorpsiyon ile Sülfür Giderilmesi	18
2.5. Sentez Gazındaki H ₂ S'in ZnO ile Adsorpsiyonu	20
3. MATERYAL VE METOT	26
3.1. Kullanılan Adsorbent ve Özellikleri	26
3.2. Gaz Bileşenlerin Analizi	28
3.3. Deneysel Düzenekler ve Deney Şartları	28
3.3.1. Hava Üflemleri Gazlaştırıcıda Üretilen Sentez Gazından Sülfür Giderimi	28
3.3.2. Buhar Üflemleri Gazlaştırıcıda Üretilen Sentez Gazından Sülfür Giderimi	33

3.3.3. Sentetik Sentez Gazından Laboratuvar Ölçekli Adsorpsiyon Sistemiyle H_2S Gideriminde COS Oluşumunun ve Sülfür Giderme Kapasitesinin İncelenmesi	36
3.4. Sülfür Giderme Kapasitesinin Hesaplanması	38
3.5. Termokimyasal Modelleme	38
4. BULGULAR	41
4.1. Gerçek Sentez Gazı ile Yapılan Sülfür Giderme Testleri	41
4.1.1. Hava Üflemleri Gazlaştırıcıda Üretilen Sentez Gazından Sülfür Giderimi	41
4.1.1.1. Laboratuvar Ölçekli Adsorpsiyon Sistemiyle Sülfür Giderimi	42
4.1.1.2. Pilot Ölçekli Adsorpsiyon Sistemiyle Sülfür Giderimi	47
4.1.2. Buhar Üflemleri Gazlaştırıcıda Üretilen Sentez Gazından Sülfür Giderimi	49
4.2. Sentetik Sentez Gazındaki Denge Şartlarının Modellenmesi ve Deney Şartlarıyla Karşılaştırılması	52
4.2.1. Sentez Gazındaki Bileşenlerin Denge Şartlarındaki Modelleme Çalışması	52
4.2.2. Sentetik Sentez Gazı Şartlarındaki Kararlı Hal Konsantrasyonlarının Deneysel Olarak Belirlenmesi ve Teorik Denge Konsantrasyonları ile Karşılaştırılması	58
4.3. Laboratuvar Ölçekli Adsorpsiyon Sisteminde Sentetik Sentez Gazından H_2S Gideriminde COS Oluşumunun ve Sülfür Giderme Kapasitesinin İncelenmesi	60
4.3.1. Sentez Gazı İçindeki Ana Gazların Sülfür Giderme Kapasitesine Etkisi	60
4.3.2. Sıcaklığın H_2O İkili Gaz Karışımı İçin Sülfür Giderme Kapasitesine Etkisi	62
4.3.3. Sentetik Sentez Gazı Karışımı İçin Adsorbant Miktarının Sülfür Giderme Kapasitesine ve COS Oluşumuna Etkisi	63
4.3.4. Sentetik Sentez Gazı Karışımı İçin Sıcaklığın Sülfür Giderme Kapasitesine ve COS Oluşumuna Etkisi	66
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	70

KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	82
EKLER	83

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
CO	: Karbonmonoksit
CO ₂	: Karbondioksit
KSSG	: Kuru sentetik sentez gazı
KGSG	: Kuru gerçek sentez gazı
CH ₄	: Metan
SBGH	: Saatlik Boşluktaki Gaz Hızı [GHSV]
GHSV	: Gas hourly space velocity
H ₂	: Hidrojen
H ₂ O	: Su (gaz yada sıvı fazda)
N ₂	: Azot
SGK	: Sülfür giderme kapasitesi
ppm	: Parts per million (milyonda bir (hacimsel))
SBGH	: Saatlik Boşluktaki Gaz Hızı [GHSV]
SSG	: Sentetik sentez gazı
GSG	: Gerçek sentez gazı
K	: Kelvin
°C	: Derece santigrat
TGO	: Test gaz oluşturu
KBK	: Kontrollü buharlaştırıcı karıştırıcı
ICP–OES	: Inductively coupled plasma–optical emission spectroscopy
t _k	Kırılma noktasına gelmesi için geçen süre
Q	Hacimsel gaz debisi
C _{giriş}	Kolona girişteki sülfür konsantrasyonu
C _t	Kırılma noktası anındaki toplam sülfür konsantrasyonu
m _{ads}	Adsorbant kütlesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Gazlaştırma tepkimelerinin izlediği potansiyel yol ve tepkime sırasının gösterimi.	6
2.2: Yukarı akışlı gazlaştırıcının şematik olarak gösterimi.	10
2.3: Aşağı akışlı gazlaştırıcının şematik olarak gösterimi	11
2.4: Kabarcıklı akışkan yataklı gazlaştırıcının şematik olarak gösterimi.	12
2.5: Dolaşımli akışkan yataklı gazlaştırıcının şematik olarak gösterimi.	12
2.6: Sürüklemeli akışlı gazlaştırıcılardaki yakıtın gazlaştırılmasının şematik olarak gösterilmesi.	13
2.7: a) Fiziksel ve b) kimyasal adsorpsiyonun şematik olarak gösterimi.	18
2.8: Eşitlik (2.1), (2.2) ve (2.3)'teki tepkimelerin kavramsal model üzerinde şematik olarak gösterimi.	21
3.1: Sentetik sentez gazı ile gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli adsorpsiyon deneylerinde kullanılan adsorbentin kuvarz kolona cam yünü vasıtası ile yerleştirilmiş görüntüsü (deney sonu).	26
3.2: Hava üflemeli gazlaştırıcıda üretilen sentez gazının pilot ve laboratuvar ölçekli adsorpsiyon kolonunda arıtılması için kullanılan düzeneğin şematik gösterimi.	31
3.3: Buhar üflemeli gazlaştırıcıda üretilen kuru gerçek sentez gazı şartlar için gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde kullanılan deneysel düzeneğin şematik gösterimi.	35
3.4: Buhar üflemeli gazlaştırıcıda üretilen gerçek sentez gazı şartlar için gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde kullanılan deneysel düzeneğin şematik gösterimi.	37
3.5: Sentetik sentez gazı ile yapılan çalışmalarda kullanılan deney düzeneği.	37
4.1: 0,7 l/dak debide gerçek sentez gazıyla 300°C'de 2,5 g adsorbant kullanılarak yapılan laboratuvar ölçekli adsorpsiyon kolonuna ait çıkış konsantrasyonları.	43

4.2:	Hava üflemeli gazlaştırıcıda üretilen gerçek sentez gazı ile beslenen 400°C’de işletilen 5 g ZnO içeren kolonun çıkışındaki sülfür konsantrasyonlarının zamana göre değişimi a) 0,75 l/dak debide, 0-18 saat arası, b) 0,75 l/dak debide, 104-127 saatleri arası, c) 0,75 l/dak debide, 129-138 saatleri arası ve d) 1 l/dak debide 167-185 saatleri arası.	44
4.3:	2 g ZnO ile farklı debi ve sıcaklıklarda elde edilen H ₂ S ve COS için kararlı hal konsantrasyonları a)1,34 l/dak , b) 0,34 l/dak.	47
4.4:	Buhar üflemeli gazlaştırıcıda üretilen “kuru” sentez gazı ile 0,75 l/dak (SBGH 20.500 saat-1) debide beslenen 2 g ZnO doldurulmuş laboratuvar ölçekli adsorpsiyon kolonu ile yapılan adsorpsiyon deneyinde H ₂ S ve COS konsantrasyonlarının kolon sıcaklığına ve zamana bağlı olarak değişimi.	50
4.5:	Buhar üflemeli gazlaştırıcıda üretilen “ıslak” sentez gazı ile 0,75 l/dak (SBGH 20.500 saat-1) debide beslenen 2 g ZnO doldurulan laboratuvar ölçekli adsorpsiyon kolonu ile yapılan adsorpsiyon deneyinde H ₂ S ve COS konsantrasyonlarının kolon sıcaklığına ve zamana bağlı olarak değişimi.	51
4.6:	%19 CO, %81N ₂ ve 100 ppm H ₂ S gaz konsantrasyonuna sahip gaz karışımı için Factsage program ile hesaplanan denge şartlarındaki sülfürlü bileşiklerin sıcaklığa göre dağılımı.	54
4.7:	%11.5 CO ₂ , %88.5 N ₂ 100 ppm H ₂ S gaz konsantrasyonuna sahip gaz karışımı için Factsage program ile hesaplanan denge şartlarındaki sülfürlü bileşiklerin sıcaklığa göre dağılımı.	55
4.8:	%19 CO %11.5 CO ₂ , %69.5 N ₂ ve 100 ppm H ₂ S gaz konsantrasyonuna sahip gaz karışımı için Factsage program ile hesaplanan denge şartlarındaki sülfürlü bileşiklerin sıcaklığa göre dağılımı.	56
4.9:	%19 CO, %16 H ₂ , %65 N ₂ 100 ppm H ₂ S gaz konsantrasyonuna sahip gaz karışımı için Factsage program ile hesaplanan denge şartlarındaki sülfürlü bileşiklerin sıcaklığa göre dağılımı.	57
4.10:	%19 CO, %20 H ₂ O, %61 N ₂ ve 100 ppm H ₂ S gaz konsantrasyonuna sahip gaz karışımı için Factsage program ile hesaplanan denge şartlarındaki sülfürlü bileşiklerin sıcaklığa göre dağılımı.	57

4.11:	H ₂ S için elde edilen deneysel kararlı hal konsantrasyonlarının modelde elde edilen verilerle karşılaştırılması.	58
4.12:	COS için elde edilen deneysel kararlı hal konsantrasyonlarının modelde elde edilen verilerle karşılaştırılması.	59
4.13:	350°C’de, 0.5 l/dak debide, 0.5 g ZnO miktarında gerçekleşen adsorpsiyon deneylerinde 10 ppm S kırılma noktası (breakthrough) konsantrasyonuna göre farklı ikili gaz karışımı şartlarında sülfür giderme kapasitesinin değişimi.	61
4.14:	0.5 l/dak debide, 0.5 g ZnO miktarında gerçekleşen adsorpsiyon deneylerinde 10 ppm S kırılma noktası (breakthrough) konsantrasyonuna göre su buharlı gaz karışımı için sülfür giderme kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.	63
4.15:	350°C sıcaklıkta, 0.5 l/dak debide gerçekleşen adsorpsiyon deneylerinde 10 ppm S kırılma noktası (breakthrough) konsantrasyonuna göre sentetik sentez gazı (SSG) ve kuru sentetik sentez gazı (KSSG) karışımı için sülfür giderme kapasitesinin adsorbant miktarına göre değişimi.	64
4.16:	350°C sıcaklıkta, 0.5 l/dak debide gerçekleşen adsorpsiyon deneylerinde 10 ppm S kırılma noktası (breakthrough) konsantrasyonuna ulaştığında farklı adsorbent miktarları ve gaz kompozisyonu için çıkış gazındaki sülfürlü bileşiklerin (H ₂ S ve COS için) yüzdesel dağılımı.	66
4.17:	0.5 l/dak debide, 0.5g ZnO miktarında gerçekleşen adsorpsiyon deneylerinde 10 ppm S kırılma noktası (breakthrough) konsantrasyonuna göre sentetik sentez gazı (SSG) ve kuru sentetik sentez gazı (KSSG) karışımı için sülfür giderme kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.	67
4.18:	0.5 l/dak debide, 0.5 g ZnO miktarında gerçekleşen adsorpsiyon deneylerinde 10 ppm S kırılma noktası (breakthrough) konsantrasyonuna ulaştığında farklı sıcaklıklar ve gaz kompozisyonu için çıkış gazındaki sülfürlü bileşiklerin (H ₂ S ve COS için) yüzdesel dağılımı.	68

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Biyokütleden üretilen sentez gazının içinde bulunan potansiyel safsızlıkların konsantrasyonları.	14
2.2: Biyokütleden elde edilmiş sentez gazının sonraki proseslerde kullanılması için kabul edilebilir limitler.	16
3.1: Deneylerde kullanılan adsorbanta ait ICP-OES kullanılarak yapılan element analizi.	27
3.2: Odun yongasına ait yakıt analizi.	29
3.3: Havalı gazlaştırıcıda üretilen sentez gazının kompozisyonu.	29
3.4: Hava üfleli gazlaştırıcıda üretilen sentez gazının pilot ve laboratuvar ölçekli adsorpsiyon kolonları için kolon şartları.	33
3.5: Odun peletine ait yakıt analizi.	34
3.6: Buhar üfleli gazlaştırıcıya ait ana gaz bileşenlerinin ortalama konsantrasyonları.	34
3.7: Test gaz oluşturuu ile üretilen sentetik gaz karışımları.	36
3.8: Modelleme şartlarında kullanılan gaz karışımları ve başlangıç gaz kompozisyonları.	40
4.1: Hava üfleli gazlaştırıcıda gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli adsorpsiyon sisteminde gerçekleştirilen deney şartları.	42
4.2: Gerçek sentez gazı ile yapılan pilot ölçekli adsorpsiyon kolonu giriş ve çıkış konsantrasyonları.	48
4.3: Modelleme şartlarında kullanılan gaz karışımları ve başlangıç gaz kompozisyonları.	53

1. GİRİŞ

Gazlaştırma işlemi biyokütleden enerji eldesi için kullanılan en uygun termokimyasal yöntemlerden birisi olarak bilinmektedir. Biyokütle gazlaştırma işleminden sonra elde edilen sentez gazından farklı işlemler vasıtasıyla elektrik, ısı, yakıt, vb. ürünler elde edilmesi mümkündür. Kullanılan reaktör tipi ve proses şartlarına bağlı olmakla birlikte sentez gazı karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO₂), hidrojen (H₂), su buharı (H₂O), metan (CH₄), azot (N₂), gibi gazlardan oluşmaktadır. Bunun yanı sıra sentez gazı düşük miktarda katran, partiküler madde ve sülfürlü bileşikler (hidrojen sülfür (H₂S), ve karbonil sülfür (COS)) içermektedir. Sentez gazından ürün elde edilen proseslerde çeşitli sorunlara sebep olduğu için bu bileşenlerin sentez gazından giderilmesi gerekmektedir. Özellikle sülfürlü bileşikler enerji elde etme ekipmanlarının (gaz türbinleri, gaz motorları, vb.) metal yüzeyleri üzerinde korozyona sebebiyet vermesi ve yakıt hücrelerinde veya kimyasal sentezleme sistemlerinde (Fischer-Tropsch prosesi, vb.) bulunan katalizörlerin aktif yüzeylerine yerleşerek katalizörlerin pasifleşmesine neden olması sebebiyle sentez gazından yüksek katma değerli ürün eldesinde karşılaşılan başlıca engellerden biridir [1]–[4]. Ayrıca bu bileşikler oksidasyon sonucunda çevresel bir kirleticisi olan SO_x oluşumuna sebebiyet vermektedir [5]. Bu sebeplerden dolayı sonraki adımdaki ekipmanın korunması, katalizör zehirlenmesinin önlenmesi ve kirliliğin konsantre haldeyken tutulması amacıyla sentez gazının içindeki sülfürlü bileşiklerin giderilmesi önemlidir [6].

Gazlaştırma işlemi sırasında oluşan sülfürlü bileşiklerin konsantrasyonu kullanılan yakıtın sülfür içeriğine bağlı olarak değişmekle birlikte bu değer biyokütle gazlaştırmasından elde edilen sentez gazı için 20-230 ppm arasındadır [7]. Ayrıca sentez gazının içinde bulunan sülfürlü bileşiklerin yaklaşık %90'ı H₂S ve %10'u COS'tan oluşmaktadır [8]. Sentez gazı içindeki H₂S daha yüksek oranda olduğu için literatürdeki sülfür giderme çalışmalarının çoğu H₂S giderilmesine odaklanmıştır[9].

Sentez gazının içindeki sülfür gideriminde çoğunlukla gaz yıkama (scrubbing), Claus prosesi, adsorpsiyon gibi prosesler kullanılmaktadır. Sentez gazının yüksek sıcaklıklı yakıt hücreleri veya katalitik prosesler gibi sıcak gaz uygulamalarında kullanılması için sülfür gideriminde yaygınlıkla adsorpsiyon prosesi uygulanmaktadır. Çünkü sıcak gazın soğutulup tekrardan ısıtılmasının önüne geçilerek enerji kaybı en

aza indirilip yüksek ısı verim elde edilmesi sağlanmaktadır [10], [11]. Adsorpsiyon işlemi için aktif karbon, zeolit ve metal oksitler gibi malzemeler kullanılmakla birlikte metal oksitler H_2S giderimindeki yüksek kapasiteleri, yüksek sıcaklıklarda işletilebilmeleri gibi üstünlüklerinden dolayı daha önceki çalışmalarda sıklıkla kullanılmıştır [12]–[14]. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon hızı, yüksek rejenerasyon verimi, sülfürlü bileşikler için yüksek seçiciliği gibi üstünlüklerinden dolayı çinko oksit (ZnO) literatürde en çok çalışılan adsorbantlardandır [15]–[19].

Çinko oksitle yapılan sülfür giderim çalışmaları çoğunlukla sentetik sentez gaz karışımlarıyla gerçekleştirilmiştir [20]–[25]. Sentetik sentez gazları ile yapılan sülfür adsorpsiyon çalışmaları genellikle kömür gazlaştırması için yapıldığından dolayı yüksek H_2S konsantrasyonlarında (1000 ppm üstünde) gerçekleştirilmiştir [7]. Biyokütleden elde edilen sentez gazları için oluşacak H_2S konsantrasyonlarında (20–230 ppm) yapılan çalışmalar oldukça nadirdir [7]. Yapılan bu çalışmalarda sentez gazından ZnO ile H_2S giderim veriminin sentez gazındaki su buharı konsantrasyonu, sentez gazı kompozisyonu, sıcaklık, saatlik boşluktaki gaz geçiş hızı (SBGH) [(gas hourly space velocity, (GHSV)] gibi parametrelere bağlı olduğunu gösterilmiştir [20]–[26].

Yapılan çalışmalarda ikili gaz karışımları ile sentetik sentez gazı arasındaki adsorpsiyon performansı karşılaştırılmıştır ve sentetik sentez gazının gaz kompozisyonundan dolayı adsorpsiyon performansını azalttığı görülmüştür [26]. İkili gaz karışımları ile yapılan deneyler sentetik sentez gazı için temsil edici olmadığı gibi sentetik sentez gazı ile yapılan çalışmaların da gerçek sentez gazı için temsil edici olmadığı olasıdır. Bu sebeple gerçek sentez gazı şartlarında deneylerin gerçekleştirilmesi gerçek ölçekli uygulamalar için yol gösterici olabilir.

Sentez gazının içinde bulunan H_2O , H_2S 'nin ZnO ile gerçekleştirdiği adsorpsiyon tepkimesinde yer aldığı için adsorpsiyon işlemi için önemli bir parametredir. Çünkü H_2O yüzeydeki ZnS ile tepkimeye girip adsorpsiyon tepkimesini tersine çevirerek adsorpsiyon performansını düşürebilme potansiyeline sahiptir [20]. Buna karşın düşük H_2S konsantrasyonuna sahip gaz karışımları ile yapılan çalışmalarda sentez gazı içindeki ana bileşenlerden birisi olan H_2O 'nun mevcudiyetinin sülfür giderme kapasitesine etkisi araştırılmamıştır [10], [26]. Düşük H_2S konsantrasyonlu sentetik sentez gazının ZnO üzerine adsorpsiyonu sırasında H_2O 'nun etkisinin anlaşılması önemli olabilir.

Sentez gazı şartlarında sülfürün ZnO üzerine adsorpsiyonunu etkileyen bir diğer önemli faktör ise sentez gazı içindeki CO ve CO₂ mevcudiyetidir. Daha önceki çalışmalarda CO ve CO₂ varlığında H₂S'nin ZnO üzerine adsorpsiyonu sırasında COS'un oluşumu gösterilmiştir [21]. H₂S'nin CO ve CO₂ ile girdiği tepkimeler sonucunda ise COS'un yanında sırasıyla H₂ ve H₂O oluşumu gerçekleşmektedir [21]. ZnO adsorpsiyonu sırasında meydana gelen COS oluşumunda etkili olan parametreler hakkında gerçekleştirilen çalışmalar oldukça kısıtlıdır. CO ve CO₂'in H₂S ile tepkimesi sonucunda oluştuklarından dolayı H₂ ve H₂O sülfür gideriminde önemli bir etkiye sahiptir. Sentez gazı içindeki COS-H₂S oranına H₂O ve H₂ etki etmektedir ve bu gazların konsantrasyonuna göre ZnO'ya karşı COS'tan daha aktif olan H₂S'in daha baskın olması sağlanabilir [27]. Bu sebeple, H₂O mevcudiyeti hem çinko sülfür (ZnS) ve H₂O arasında gerçekleşebilecek tepkimeden dolayı hem de COS ve H₂O arasındaki tepkimeden dolayı ZnO ile sülfür adsorpsiyon işlemi için önem arz etmektedir.

Sentez gazı kompozisyonunun yanı sıra sıcaklık da ZnO ile H₂S gideriminde önemli bir parametrelerdir. Çünkü H₂S'nin ZnO ve CO ile olan tepkimeleri ekzotermik tepkime iken CO₂ ile olan tepkimesi ise endotermik bir tepkimedir. Önceki çalışmalarda sıcaklığı azaltmanın adsorpsiyon kapasitesini azalttığı görülmüştür [10]. Fakat yapılan çalışmalarda H₂S adsorpsiyonu üzerine odaklanılmıştır COS-H₂S dönüşümü göz ardı edilmiştir [10], [26]. COS oluşumunun göz önünde bulundurulduğu çalışmalarda ise sıcaklığın etkisi incelenmemiştir [28]. Sıcaklık değişiminin adsorpsiyon sırasında COS-H₂S dağılımına etkisi araştırılırsa adsorpsiyonun daha verimli gerçekleşmesi sağlanabilir.

SBGH gazın kalış süresi ile direk olarak ilişkilidir ve H₂S'in sentez gazının içindeki diğer gazlarla olan ilişkisinin anlaşılması için önemli bir parametredir. Yapılan çalışmalarda SBGH azaldıkça sülfür giderme kapasitesinin arttığı görülmüştür [10]. SBGH azaldıkça (kalış süresi artıkça) sülfür giderme kapasitesinin artması beklenen bir durumdur fakat adsorpsiyon sırasında sentez gazının içindeki ana gazlardan kaynaklı olarak COS-H₂S arasındaki dengeye olan etkinin görülmesi açısından da önem arz etmektedir. Çünkü ZnO'ya karşı COS'tan daha reaktif olan H₂S'in gaz akışı içinde daha baskın olması adsorpsiyon kapasitesini arttırabilir [20], [27]. Buna karşın SBGH'nin COS oluşumuna ve sülfür adsorpsiyonuna etkisini araştıran bir çalışma bulunmamaktadır. Bu sebeple SBGH'nin COS-H₂S arasındaki dengeye olan etkisinin araştırılması sülfür giderme kapasitesinin iyileştirilmesi için önemli olabilir.

Dolayısı ile gerçek sentez gazı şartlarında ZnO ile sülfür giderme performansının izlenmesi, sentez gazı içinde bulunan ana gaz bileşenlerinin (CO, CO₂, H₂O ve H₂) COS-H₂S dağılımına etkisi ve sülfürün ZnO üzerine adsorpsiyonuna etkisinin araştırılması önemlidir. Bu etki adsorbant miktarı arttırılıp kolonun daha düşük SBGH şartlarında işletilmesi durumunda daha belirgin hale geleceğinden daha detaylı incelenmesi sağlanabilir. Ayrıca sıcaklığın sentez gazı bileşenleri ve COS-H₂S arasındaki dengeye ve sülfür giderme kapasitesine olan etkisinin araştırılması önemlidir.

1.1. Amaç ve Kapsam

Bu tez çalışmasının amacı biyokütle gazlaştırmasında üretilen sentez gazından ZnO ile sülfür giderimi ve eş zamanlı gerçekleşen COS oluşumu üzerinde çeşitli işletme şartlarının (gaz bileşenleri, sıcaklık, SBGH ve H₂O mevcudiyeti) laboratuvar ve pilot ölçekli adsorpsiyon sistemlerindeki etkisini incelemektir.

Tez çalışmasının ilk bölümünde iki farklı tipte gazlaştırıcıda üretilen gerçek sentez gazı ZnO içeren kolona beslenerek adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Hava üfleli gazlaştırıcıda üretilen sentez gazı için sıcaklık, adsorbent miktarı, gaz debisi gibi parametrelerin değişiminin adsorpsiyon performansına ve COS oluşumuna etkisi incelenmiştir. Buhar üfleli gazlaştırıcıda üretilen sentez gazı için ise sıcaklık ve H₂O mevcudiyetinin adsorpsiyon performansına ve COS oluşumuna etkisi incelenmiştir.

İkinci bölümde COS oluşumunun anlaşılması için termokimyasal modelleme yazılımı kullanılarak farklı sıcaklıklar ve farklı gaz kompozisyonları için denge şartlarındaki COS-H₂S dağılımı hesaplanmıştır. COS oluşumuna ana gaz bileşenlerinin etkisinin anlaşılması amacıyla sentez gazı ana bileşen gazları adım adım eklenerek COS-H₂S dağılımı hesaplanmıştır. Daha sonrasında laboratuvar ölçekli kolon için boş kolon şartlarında kararlı haldeki COS-H₂S dağılımı ölçülüp denge şartları için karşılaştırma yapılmıştır.

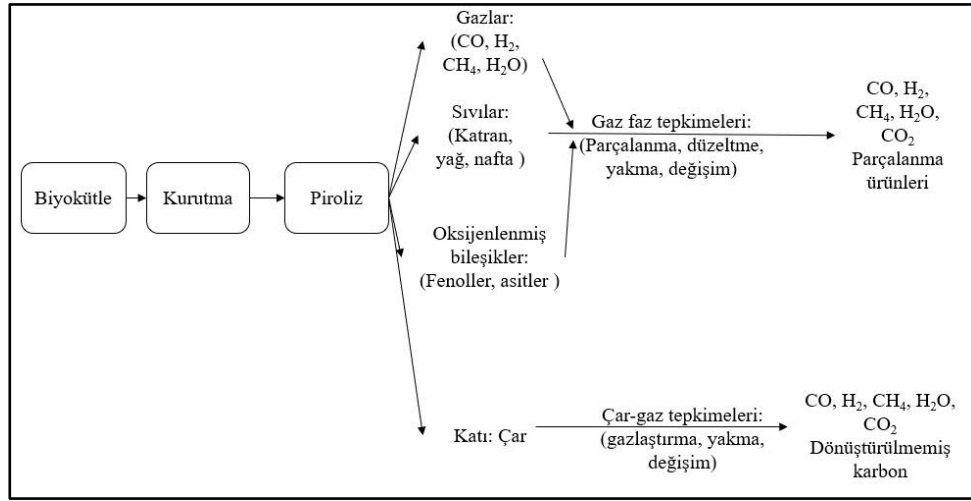
Son bölümde ise öncelikle ikili gaz karışımlarının sülfür giderme kapasitesine etkisi incelenmiştir. Ana gaz bileşenlerin COS oluşumuna etkisi belirlenmiştir. Sentetik sentez gazı için sıcaklığın, adsorbant miktarının (dolaylı olarak SBGH'nin) ve H₂O mevcudiyetinin sülfür giderme kapasitesine ve COS oluşumuna etkisi incelenmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Biyokütle Gazlaştırması

Gazlaştırma işlemi yüksek sıcaklıkta stokiyometrik orandan daha düşük miktarda oksitleyici (gazlaştırma ajanı) kullanılarak karbon içeren maddelerin yanabilecek gazlara dönüştürüldüğü termokimyasal bir işlemdir. Oluşan gaz sentez gazı ya da hava gazı olarak adlandırılmaktadır. Sentez gazı CO, CO₂, H₂, CH₄, H₂O, N₂ gibi ana gaz bileşenlerinden, az miktarda etan ve eten gibi hidrokarbonlardan ve partiküler madde, katran ve sülfürlü bileşikler gibi safsızlıklardan oluşmaktadır. Sentez gazının içeriği gazlaştırıcı türü, gazlaştırma sıcaklığı ve oksitleyici türü (oksijen, hava ve su buharı) gibi faktörlere göre değişmektedir. Örneğin, oksijen oksitleyici olarak kullanıldığı gazlaştırıcılarda düşük miktarda hidrojen içeriği daha yüksek miktarda karbonlu gaz bileşenleri (CO ve CO₂ ağırlıklı) oluşmaktadır. Düşük stokiyometrik oranlarda O₂ beslemesi gerçekleştirilirse yarım yanma ürünü olarak bilinen CO'nin daha fazla oluştuğu gözlemlenirken beslemedeki O₂ miktarı arttıkça daha çok CO₂ oluşumu gözlemlenmektedir. Stokiyometrik orana yaklaştıkça gazlaştırma işleminden yakma işlemine geçiş gerçekleşir. Bu durumda oluşan gaz yanabilme özelliğini yitirdiğinden enerji olarak ancak oluşan gazın ısısından yararlanılması mümkün olabilmektedir. Gazlaştırma ajanı olarak buharın kullanıldığı durumda ise buhar/karbon oranı önem arz etmektedir ve yüksek buhar/karbon oranlarında hidrojenle daha zengin olan sentez gazı elde edilmektedir [29]–[32]. Gazlaştırma sırasında oksitleyici katı karbon ya da ağır hidrokarbonlar ile tepkimeye girip onları düşük moleküler ağırlığa sahip gazlara çevrilmesini sağlamaktadır [32]. Gazlaştırma işleminde en sık kullanılan ana gazlaştırma ajanları oksijen, su buharı ve havadır. Gazlaştırma işleminde yakıt olarak biyokütle kullanılması durumunda karbon nötr bir dönüşüm gerçekleşeceği için biyokütle yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak nitelendirilmektedir ve bu sebeple önem arz etmektedir. Gazlaştırma işlemi sırasında fiziksel, kimyasal ve ısı işlemler gerçekleşmektedir. Bu işlemler sırasındaki sıcaklık ve oksidasyon seviyeleri önemlidir. Şekil 2.1'de gösterildiği üzere gazlaştırma işlemi sırasında kurutma, piroliz, yakma ve gazlaştırma basamakları ardışık bir şekilde gerçekleştiği varsayılmakla birlikte aslında aralarındaki sınırlar keskin değildir [32].

Bu sebeple aynı anda farklı aşamalar gerçekleşebilir [32]. Devam eden kısımda bu basamaklar kısaca anlatılmıştır.



Şekil 2.1: Gazlaştırma tepkimelerinin izlediği potansiyel yol ve tepkime sırasının gösterimi.

Kurutma: Biyokütle bu basamakta içinde bulunan nem muhtevasını sıcaklığın etkisi ile kaybetmektedir. Bu sayede sentez yakıtın ısı değeri artırılmaktadır. 100°C'nin üstünde biyokütledaki kolayca ayrışabilen su geri dönüşümsüz olarak ayrılmaktadır ve sıcaklık daha da arttığında düşük molekül ağırlığına sahip özler (extractives) buharlaşmaya başlar [32]. Bu basamak yaklaşık olarak 200°C'ye kadar devam etmektedir [32].

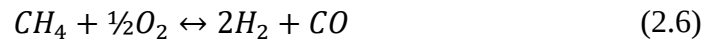
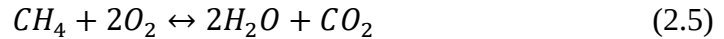
Piroliz: Biyokütlenin karmaşık bir dizi tepkimelerle zengin karbon içeriğine sahip katı ve uçuculardan oluşan ürünlere parçalanma işleminin gerçekleştiği basamaktır [29], [32]. Piroliz basamağı biyokütle içindeki büyük hidrokarbon moleküllerinin daha küçük gaz moleküllerine herhangi bir gazlaştırma ajanı (O₂, H₂O, vb.) ile tepkimeye girmeden dönüştüğü işlemidir [32]. Yaklaşık olarak 350-700°C arasında gerçekleşir [29]. Bu basamağın sonunda biyokütlenin buharlaşan kısmı ayrıldıktan sonra katı ürün olarak çar ve kül oluşmaktadır. Buharlaşan kısım yoğunlaşan (su buharı ve katran) ve yoğunlaşmayan (H₂, CH₄, CO, CO₂, vb.) gazlara dönüşmektedir. Bu basamak genelde gazlaştırma basamağından önce gerçekleşmektedir.

Yakma (yükseltgeme): Gazlaştırma tepkimelerinin çoğu ısı alan tepkimelerdir. Kurutma, piroliz ve gazlaştırma basamaklarında bulunan ısı alan (endotermik) tepkimelerin gerçekleşmesi için ısı enerjisinin sağlanması gerekmektedir. Çoğu

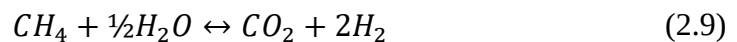
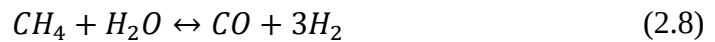
durumda bu ısı enerji yakma tepkimelerinden elde edilen ısı ile sağlanmaktadır. Bu tepkimeler arasında karbonun yanması sonucu gerçekleşen tepkime birim karbon başına elde edilen ısıya en yüksek olması sebebi ile en önemli tepkimedir [32]. Yakma tepkimeleri gazlaştırma tepkimelerine göre genelde daha hızlı gerçekleşmektedir [32]. Yakma basamağında sadece çarın yanmasından dolayı oluşan ısı değil aynı zamanda diğer ürünlerin yanmasından dolayı da ısı enerjinin oluşumu söz konusudur.

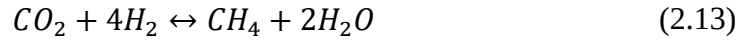
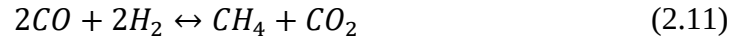
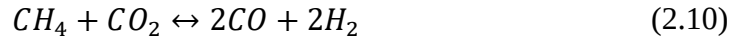
Gazlaştırma (indirgeme): Yakıt içindeki hidrokarbonlar, H_2O , CO_2 , O_2 ve H_2 arasındaki kimyasal tepkimeleri ve oluşan gazların arasındaki kimyasal tepkimeleri içermektedir [32]. Bu tepkimeler arasında çar gazlaştırma tepkimeleri en önemli tepkimelerdir. Çar gazlaştırma tepkimeleri, çarın O_2 , CO_2 , H_2 ve H_2O ile tepkimeye girip yanabilir gazlar oluşturduğu tepkimelerdir [32]. Ancak biyokütlenin pirolizi sonucunda oluşan çar sadece saf karbondan oluşmamaktadır aynı zamanda hidrojen ve oksijen içeren bir miktar hidrokarbonları da içermektedir. Bu hidrokarbonlar gazlaştırma ajanı varlığında yanabilir gazlara dönüşmektedir. Ayrıca katran düzeltme (reforming) ve ikincil ısı parçalanma tepkimeleri de bu basamakta gerçekleşen tepkimeler arasında sayılabilir.

Yakma tepkimeleri



Homojen gazlaştırma tepkimeleri:





Heterojen gazlaştırma tepkimeleri:



Biyokütlenin gazlaştırılması işleminde karbon yüksek sıcaklıklarda reaktif gazlar ile tepkimeye girmektedir. Gazlaştırma basamağında karbon-su buharı tepkimeleri (Eşitlik 2.14 ve 2.15) ve Eşitlik 2.6'daki tepkimeler (Bouduard tepkimesi) baskın haldedir. Bu tepkimler ısı alan tepkimelerdir. Bu sebeple makul hızlarda gerçekleşebilmeleri için ısıya ve yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyarlar [29]. Yakma basamağında gerçekleşen tepkimeler (Eşitlik (2.1)-(2.6)) sayesinde ihtiyaç duyulan ısı sağlanmış olur. Ayrıca, gazlaştırma şartlarında bulunan aktif gaz bileşenlerinin mevcudiyetinde homojen oksitlenme tepkimelerinin etkisi de artmaktadır [29]. Eşitlik (2.7)-(2.13) arasında gösterilen homojen gazlaştırma tepkimeleri gaz kompozisyonunun ayarlanması açısından önemli tepkimelerdir. Ayrıca oluşan katran seri tepkimeler ile daha düşük karbon sayılı küçük moleküllere parçalanmaktadır. Eşitlik (2.8)-(2.10)'da gösterilen ve metan yenileme tepkimeleri olarak adlandırılan tepkimeler genellikle katran parçalanmasına ait ardışık tepkimelerin basamaklarından biri olarak tanımlanmıştır [29]. Metan parçalanma tepkimeleri yüksek kaliteli sentez gazı üretimi için önemli tepkimelerdir. Fakat ısı alan tepkimeler olduğu için yüksek miktarda enerjiye gerek duyulmaktadır. Eşitlik (2.7)'de gösterilen buhar gaz geçiş tepkimesi CO'ı CO₂'e çevirmekte ve H₂ miktarını da arttırmaktadır. Bu tepkime aynı zamanda H₂/CO oranının ayarlanmasını sağlamaktadır. Bundan dolayı bu tepkime sentez gazının kalitesini iyileştirdiği için gazlaştırma basamağı sırasındaki en önemli

tepkimelerden birisi olarak ele alınmaktadır [29]. Su gaz geçiř tepkimesi (Eřitlik (2.7)) orta derecede ısı veren bir tepkime olduėundan dolayı denge sabiti sıcaklıkla azalmaktadır ve dūřuk sıcaklıklarda yūksek dōnūřum oranları elde edilmektedir. Ayrıca metanlařtırma tepkimelerinde (Eřitlik (2.11)-(2.13)) oluřan karbon oksitler metana ve su buharına dōnūřurken hidrojen tūketilmektedir bu sebeple tepkimenin bu yōnde ilerlemesi istenilmemektedir. Uygun katalizōrler kullanılarak oluřan gazların istenilen oranlarda oluřması saėlanarak gazlařtırma iřleminin iyileřtirilmesi saėlanabilir [29].

2.2. Biyokūtle Gazlařtırma Teknolojileri

Biyokūtle gazlařtırması için geleneksel olarak çeřitli teknolojiler kullanılmaktadır. Isının saėlanma tūrū, gazlařtırma ajanı tūrū, gazlařtırıcı tūrū ve basınç tūrūne gōre gazlařtırıcılar farklı řekilde sınıflandırılabilir. Ařaėıda farklı parametrelere gōre gazlařtırıcı sınıflandırma tūrleri verilmiřtir.

- Isı saėlama tūrūne gōre: Ototermal, allotermal
- Gazlařtırıcı ajanı tūrūne gōre: Hava, oksijen ve/veya su buharı
- Gazlařtırıcı tūrūne gōre: Sūrūklemeli akıřlı, sabit yataklı ve akıřkan yataklı
- Basınç tūrūne gōre: Atmosferik ve basınçlı

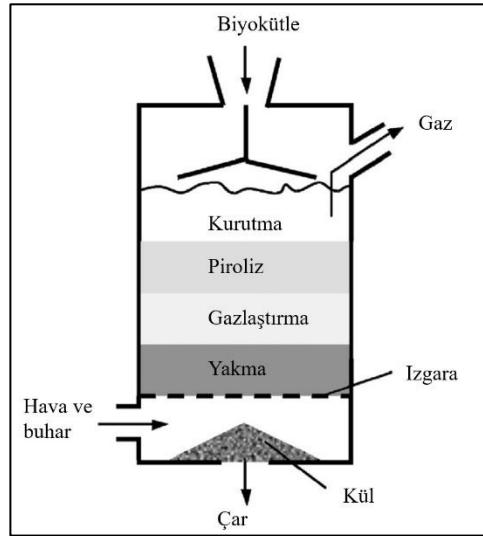
En çok kullanılan sınıflandırma ısı sağlama tūrūne ve gazlaştırıcı tūrūne gōre yapılmaktadır. Burada en önemli noktalardan birisi ısı alan gazlaştırma tepkimelerinin ihtiyaı olan ısı kaynağının gazlaştırma davranışını belirlemesidir. Isı sağlama açısından iki farklı tūrden sōz edilebilir: ototermal ve allotermal teknolojiler. Ototermal gazlaştırıcılarda gazlaştırma tepkimeleri için gereken ısı enerjisini sağlayacak ısı veren tepkimelerle ısı alan tepkimeler aynı yerde gerçekleşmektedir. Yani biyokūtlenin içinde bulunan karbonun oksidasyonu ile gereken ısı enerjisi sağlanmaktadır. Allotermal yōnemde ise gereken ısı dış bir kaynak vasıtası ile sağlanmaktadır. Enerji verimliliği açısından endūstriyel biyokūtle gazlaştırması için ototermal gazlaştırma reaktōrleri önerilmektedir [29], [33].

Gazlaştırıcı tūrünün seçimi ve tasarımında işletme ōleėi, yakıt esnekliği, kūl miktarı ve katran verimine karşı hassaslıık gibi hususlar önemli rol oynamaktadır. Bu

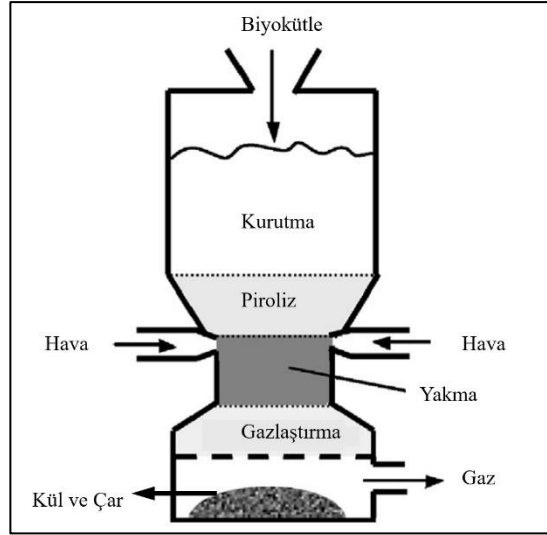
özelliklere göre üç farklı reaktör tipi bulunmaktadır: sabit yataklı gazlaştırıcılar, akışkan yataklı gazlaştırıcılar ve sürüklemeli akışlı gazlaştırıcılar.

2.2.1. Sabit Yataklı Gazlaştırıcılar

Sabit yataklı gazlaştırıcılar yakıtın ve oluşan gazın gidiş yönüne göre farklı gruplara ayrılmakla birlikte en sık kullanılanları aşağı akışlı (aynı yönlü) ve yukarı akışlı (ters yönlü) gazlaştırıcılardır. Bu tip gazlaştırıcılarda gaz geçişinin engellenmemesi için küçük boyutlu (1-3 cm) pelletlenmiş ya da biriktelenmiş biyokütle kullanılmaktadır. Gazlaştırma işlemi farklı bölgelerdeki farklı gazlaştırma tepkimelerinin gerçekleştiği sabit yatağın içinde gerçekleşmektedir. Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'te gösterildiği gibi iki gazlaştırıcı tipinde de yakıt gazlaştırıcının üst kısmından beslenmektedir [31]. Yukarı akışlı gazlaştırıcıda gazlaştırıcı ajanı reaktörün alt kısmından giriş yaparken aşağı akışlı gazlaştırıcıda reaktörün orta kısmından giriş yapmaktadır.



Şekil 2.2: Yukarı akışlı gazlaştırıcının şematik olarak gösterimi.

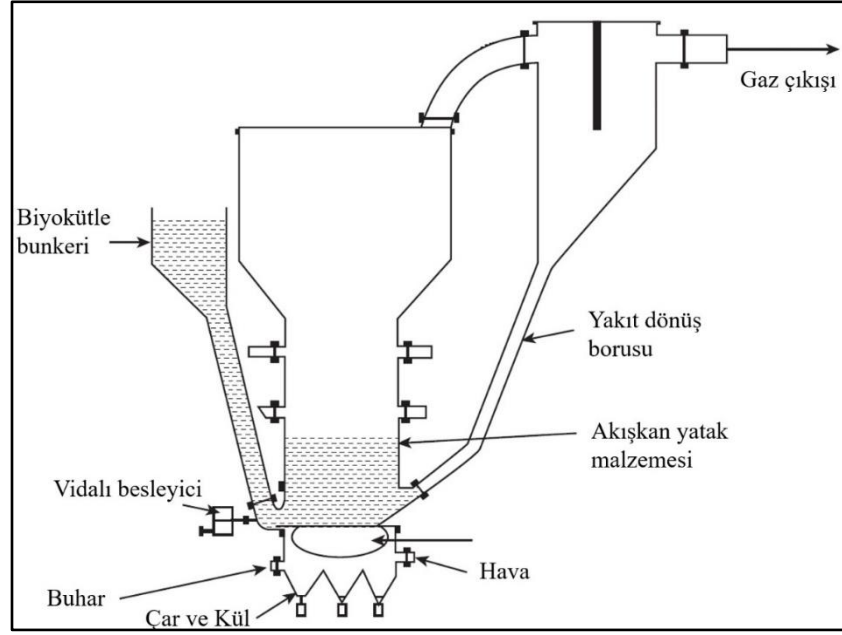


Şekil 2.3 Aşağı akışlı gazlaştırıcının şematik olarak gösterimi.

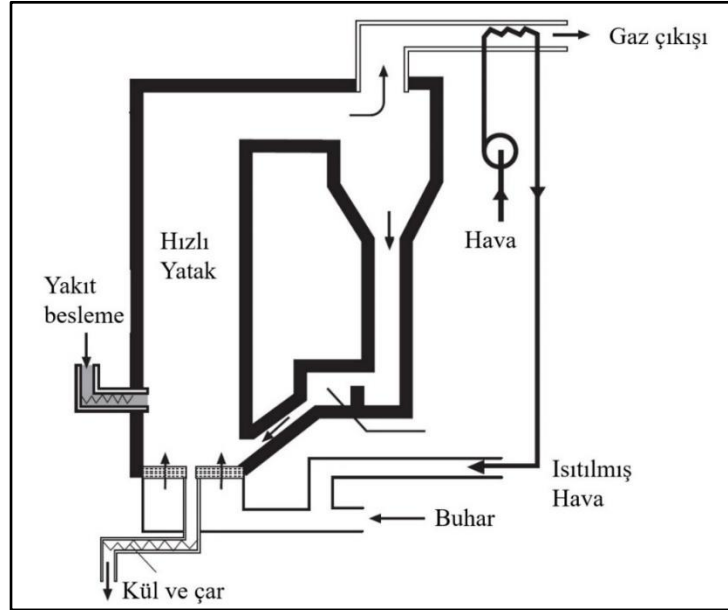
Bu iki farklı gazlaştırıcı tipinde önceki bölümde anlatılan tepkime bölgeleri farklı sırayla oluşturmaktadır. Ters yönlü işletilen gazlaştırıcılarda oluşan sentez gazı yüksek katran ve partiküler madde ihtiva ederken aynı yönlü işletilen gazlaştırıcılarda görece olarak daha düşük katran konsantrasyonları elde edilmektedir. Bunun sebebi aynı yönlü akışta oluşan sentez gazının piroliz bölgesinden sonra oksidasyon bölgesinden geçmesidir. Daha yüksek sıcaklık ve oksidasyon seviyesine maruz kaldığı için katranın parçalanması sağlanmaktadır. Sabit yataklı reaktörler küçük ölçekli olarak işletilmekle beraber birkaç $MW_{ısı}$ seviyelerine kadar çıkabilmektedir [31], [32].

2.2.2. Akışkan Yataklı Gazlaştırıcılar

Akışkan yataklı reaktörlerde biyokütle yatak malzemesi ile karıştırılıp gazlaştırma ajanı beslenmesi ile akışkanlaştırılır. Bu tip gazlaştırıcılar nem ve alkali metaller gibi farklı biyokütle içeriği için yüksek esneklik sağlayabildiği gibi farklı biyokütle partikül boyutlarında da çalışabilmektedir. Geometrisinden ve iyi karışma özelliklerinden dolayı akışkan yataklı reaktörler uniform sıcaklık dağılımına ve 100 $MW_{ısı}$ 'tan daha yüksek enerji kapasitesine sahip olabilirler [31]. Bu tip reaktörlerin en bilinen ve yaygın olarak kullanılanları kabarcıklı akışkan yataklı (Şekil 2.4) ve dolaşımli akışkan yataklı (Şekil 2.5) reaktörlerdir [31].



Şekil 2.4: Kabarcıklı akışkan yataklı gazlaştırıcının şematik olarak gösterimi.



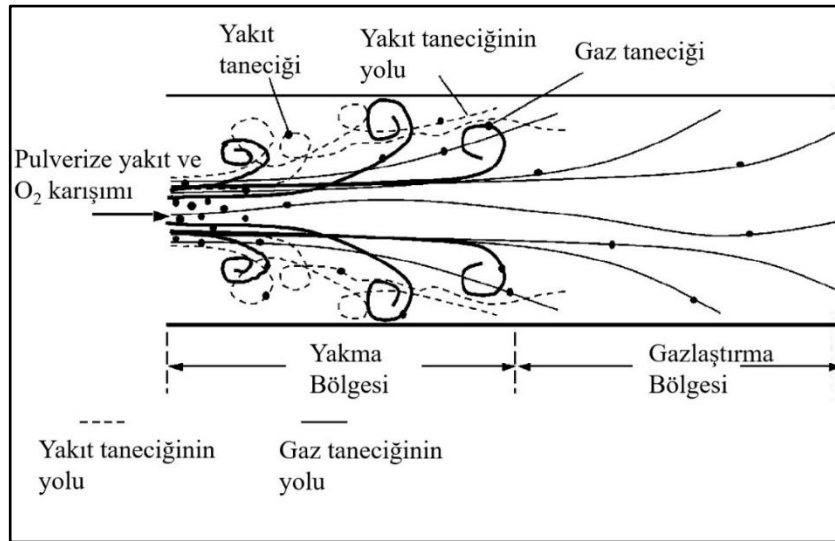
Şekil 2.5: Dolaşimli akışkan yataklı gazlaştırıcının şematik olarak gösterimi.

Kabarcıklı akışkan yataklı reaktörde sürüklenen partiküller reaktörden çıktıktan sonra giderilmektedir. Yatağın hareketli hale getirilip yakıt ve yatak malzemesinin karışımının sağlanması amaçlanmaktadır. Dolaşimli akışkan yataklı reaktörde ise yatak malzemesi ile sentez gazının karışımının reaktörden sonra da devam etmesi amaçlandığı için akışkan yatak malzemesinin reaktörde “dolaşması” istenilmektedir. Sürüklenen yatak malzemesi ve partiküllerin tutulup yatak malzemesinin tekrardan

reaktör içinde dolaşmasına izin verilmektedir. Akışkan yataklı reaktörler yüksek dönüşüm oranlarından, ısı ve kütle transferini arttırdığından ve katran oluşumunun düşük olmasından dolayı büyük ölçekli biyokütle gazlaştırma için kullanılabilir [34], [35].

2.2.3. Sürüklemeli Akışlı Gazlaştırıcı

Sürüklemeli akışlı gazlaştırıcılar biyokütle ve oksijen karışımlarını Şekil 2.6’da gösterildiği gibi yüksek sıcaklıkta ve basınçtaki türbülanslı toz aleviyle çok kısa sürede gaza çevirebilmektedir [32]. Bu tip gazlaştırıcılarda pulverize edilmiş katı yakıt (<1 mm partikül boyutu) veya sıvı yakıt (örneğin piroliz yağı) kullanılabilir. Yüksek sıcaklık ve hızlı ısıtmadan dolayı bütün hidrokarbonlar parçalanarak katransız sentez gazı oluşmaktadır. Yakma, piroliz ve gazlaştırma basamağı ardışık olarak gerçekleştiğinden dolayı oksidasyonun tamamlanması ve gazlaştırmanın gerçekleşmesi için reaktörün yeterli kalış süresinde tasarlanması gerekmektedir. Dahası reaktör boyunca ısı ve kütle akışında tıkanmaların ve aksamaların önüne geçilmesi için külün eriyik halde bulunması gerekmektedir. Fakat zengin kül içeriğine sahip biyokütlelerde külün akışkan hale gelmesi ve akışkanlığın sağlanması için etkili sıcaklık kontrolünün yapılması oldukça meşakkatli olabilir [29], [36]. Bu sebeple bu tip gazlaştırıcıların biyokütle gazlaştırması için kullanımı oldukça sınırlıdır [29], [36].



Şekil 2.6: Sürüklemeli akışlı gazlaştırıcılardaki yakıtın gazlaştırılmasının şematik olarak gösterilmesi.

2.3. Sentez Gazından Sülfür Giderme

Biyokütle gazlaştırması sonucunda çar, katran ve sentez gazı oluşmakla birlikte gazlaştırma işleminde ekseriyetle sentez gazı oluşumu nihai amaçtır. Elde edilen sentez gazı kullanılarak elektrik, ısı, kimyasal madde gibi birçok ürün elde edilebilmektedir.

Sentez gazı; gazlaştırıcı ve oksitleyici türüne göre değişkenlik göstermekle birlikte CO, CO₂, CH₄, H₂, H₂O, N₂ ana gaz bileşenlerinden oluşmaktadır. Sentez gazı bunun yanında katran, partiküler madde, sülfürlü bileşikler gibi kirleticileri de içermektedir. Sentez gazının bir sonraki proseste sorunsuz bir şekilde kullanılması için bu kirleticilerin giderilmesi gerekmektedir. Tablo 2.1’de biyokütleden üretilen sentez gazının içinde bulunan potansiyel safsızlıklar ve konsantrasyonları verilmiştir [25] [7]. Özellikle akaryakıt, hidrojen, dimetil eter, metanol gibi katma değeri yüksek ürünler ya da yüksek enerji dönüşüm verimleri elde edilmesi için düşük kirletici konsantrasyonlarına sahip olması gerekmektedir.

Tablo 2.1: Biyokütleden üretilen sentez gazının içinde bulunan potansiyel safsızlıkların konsantrasyonları.

Kirleticiler	Konsantrasyon Aralığı
İnorganik Kirleticiler	
H ₂ S (ppm)	20-230
COS (ppm)	0-200
NH ₃ (ppm)	0-2000
HCN (ppm)	50-2000
HCl (ppm)	0-120
Na (ppm)	0-10
K (ppm)	0-10
P (ppm)	0-10
Organik Kirleticiler	
Katran (ppm)	10-1000

Katran moleküler ağırlığı benzenden daha büyük hidrokarbonlar olarak tanımlanmıştır [37]. Özellikle yüksek moleküler ağırlığa sahip katran ekipmanların

yüzeylerinde yoğunlaşarak birikmeye ve bloklamaya sebebiyet vermektedir [38]. Katran giderme teknolojileri literatürde sıkça çalışıldığı gibi katran yoğunlaşma sıcaklığının üstünde işletilen yüksek sıcaklıklı proseslerde (örneğin; katı oksit yakıt hücreleri vb) katran giderimine ihtiyaç duyulmamaktadır.

Partiküler madde akış içindeki borularda tıkanmalara, enerji dönüşüm ekipmanlarında aşınmaya sebebiyet verdiği gibi aynı zamanda bir hava kirleticisi olduğu için emisyon limitinin de aşılmasına sebebiyet verebilir. Bunula birlikte mevcut partiküler madde giderme teknolojileri oldukça gelişmiş teknolojilerdir.

Bunun yanında sentez gazında bulunan sülfürlü bileşiklerin yaklaşık %90'ı H_2S %10'u ise COS'tan oluşmaktadır [8] ve katalizörlerin üzerindeki aktif metal yüzeylerinde kalıcı ya da geçici zehirlenmeye ve korozyona sebebiyet vermesinden dolayı sentez gazının kullanımı için ana sorunu teşkil etmektedirler [39], [40]. Tablo 2.2'de sentez gazının farklı proseslerde kullanılabilmesi için izin verilebilen sülfür konsantrasyon sınırları verilmiştir [9]. Görüldüğü üzere yapılan çalışmalarda aynı prosesler için farklı sülfür limitleri verilmesinin yanında izin verilen limitler oldukça düşüktür. Gaz türbinleri için daha yüksek izin verilen sülfür limiti (<20-100 ppm) gösterilmişken katı oksit yakıt hücreleri için bu değer 60 ppb seviyelerine düşmüştür. Yakıt hücrelerinde gaz türbinlerine göre daha yüksek elektrik dönüşüm verimi elde edildiği göz önüne alındığında, yüksek verim için daha iyi bir sülfür giderimi gerçekleştirilmesinin gerekli olduğu görülmektedir. Bunun yanında amonyak ve metanol gibi kimyasalların sentezlenmesi için izin verilen sülfür limitleri 1 ppm'in altına düşmektedir.

Ayrıca gazlaştırma sonrasında oluşan sentez gazının içindeki H_2/CO oranı düşük olduğundan dolayı su-gaz değiştirme tepkimesi (Eşitlik (2.7)) vasıtası ile H_2/CO oranı artırılarak hidrojen veya farklı kimyasal maddelerin elde edilmesi gerçekleştirilebilir [41]–[43]. Eğer sentez gazının içindeki sülfür konsantrasyonu yüksek ise asitli gaz (sour gas) olarak nitelendirilmektedir. Asitli gaz şartlarında da H_2/CO oranını ayarlamak için katalizörler vasıtası ile su-gaz değiştirme tepkimesinin gerçekleşebilir. Bu tepkimelerin gerçekleşebilmesi için yüksek sıcaklıkta (310-450°C) demir ve krom oksit bazlı katalizörler kullanılmakla birlikte daha düşük sıcaklıklarda ise bakır destekli çinko oksit ve alümina kullanılmaktadır [44], [45]. Fakat su-gaz değiştirme tepkimeleri için kullanılan katalizörlere yüksek konsantrasyonda sülfür içeren sentez gazı beslenmesi durumunda [42], [46] zehirlenme etkisi görülmektedir [47], [48]. Cu-Zn bazlı katalizörler kalıcı olarak hasar alabilirler ve sülfüre maruz kaldıklarında

değiştirilmeleri gerekmektedir. Fe-Cr katalizörleri ise aktif olmaya devam etmekle birlikte daha az verimli hale gelmektedirler [49], [50]. Sülfürden kaynaklı katalizör devaktivasyonunun önüne geçmek ve desülfürizasyon adımını atlayıp enerji maliyetlerini düşürmek için farklı katalizörler kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir [51]–[54]. Fe-Cr'den daha aktif ve sülfür zehirlenmesine karşı daha toleranslı oldukları için soy metal katalizörleri asitli gazlar için daha tercih edilebilir bir alternatif oluşturmaktadırlar [41]. Özellikle platinyum katalizörlerinin sülfür mevcudiyetinde toleransının yüksek olduğu bazı çalışmalarda gösterilmekle birlikte [47], [48] bu katalizörlerin maliyetleri oldukça yüksektir ve yapılan çalışmalarda yüksek deaktivasyon oranlarının da elde edilebileceği görülmüştür [41].

Tablo 2.2: Biyokütleden elde edilmiş sentez gazının sonraki proseslerde kullanılması için kabul edilebilir limitler.

Uygulama		İzin verilen Sülfür Limitleri (ppm)
Amonyak Üretimi		<0,1
Metanol Sentezi		<0,5
		<0,1
		1
		0,1-1,5
Yakıt Hücresi Uygulamaları	Katı Oksit Yakıt Hücreleri	<1
		<9
		<60 ppb
	Fosforik Asit Yakıt Hücreleri	<50
		<20 ^a +30 ^b
	Erimiş Karbonatlı Yakıt Hücreleri	<0,5
Fischer-Tropsch Metanol sentezi		<1
		<60 ppb
Gaz Türbinleri		<100
		<750
		<20 ^c
^a Yakıt içindeki H ₂ S		
^b Yakıt içindeki COS		
^c Seçici Katalitik İndirgeme için		

Sülfürlü bileşikler gazlaştırma işleminden önce ve sonra olmak üzere iki şekilde gaz akışı içinden uzaklaştırılabilir. Gazlaştırma öncesinde yakıtta uygulanan çeşitli kimyasal veya biyolojik işlemlerle yakıtın içerisindeki toplam sülfür miktarının

azaltılması mümkün olabilmektedir. Günümüzde yakıttan sülfür giderilmesi için oksidasyon, pervaporasyon, ekstraksiyon, hydro-desülfürizasyon ve biyo-desülfürizasyon gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır [55]. Oksidasyon yönteminde sülfürlü bileşikler ortam şartlarında giderilebilir fakat bu işlem sonucunda da oluşan sülfonların ekstrakte edilmesi gerekmektedir [55]. Pervaporasyon ile desülfürizasyon işlemi membranlarla gerçekleştiği için tıkanma problemleri bulunmaktadır bu yüzden uygun bir yöntem değildir [55]. Solvent kullanılarak yapılan ekstraksiyon işlemlerinde yakıtın bir kısmının sülfürle birlikte yakıttan ayrılması sorun teşkil etmektedir [55]. Hidro-desülfürizasyon işlemi yüksek sıcaklık ve basınç altında katalizörler varlığında gerçekleştiği için pahalı ve zor bir yöntemdir [55]. Biyo-desülfürizasyon işlemi ise mikroorganizmalar ve enzimler kullanıldığı için diğer işlemlere göre oldukça yavaş bir prosestir [55]. Yakıtın içinde bulunan sülfürün uzaklaştırılması için kullanılan yöntemlerde sülfürün bir fazdan başka bir faza geçmesi amaçlanmaktadır. Bu faz geçişi sırasında sülfür giderimi istenilen verimde, maliyette veya sürede gerçekleştirilememektedir. Bu sebeple günümüzde yakıtın gazlaştırılması sonrasında üretilen sentez gazından sülfür giderilmesi daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

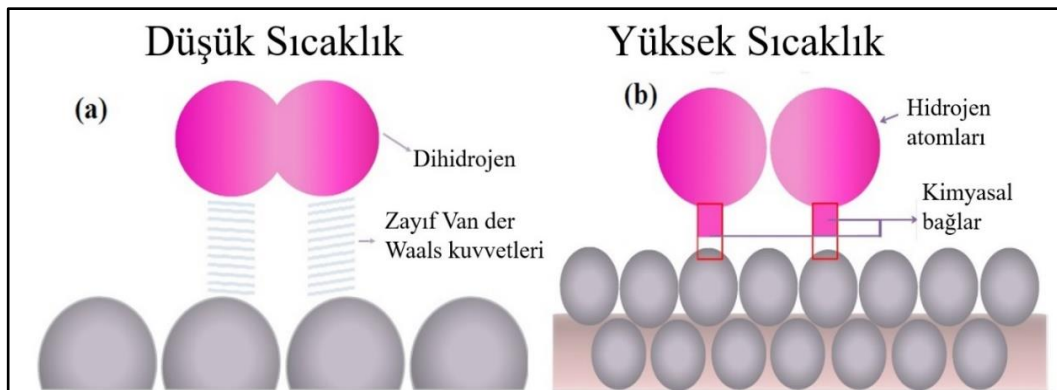
Gazlaştırma sonrasında en çok kullanılan sülfür giderme işlemleri gaz yıkama (absorpsiyon) ve adsorpsiyondur. Gaz yıkama işlemi genellikle aminli bileşiklerin sulu çözeltileri ile düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir. Bundan dolayı biyokütleden elde edilen sentez gazı yüksek sıcaklıktayken (yaklaşık 850°C) aminli sulu çözeltilerle yıkama işlemi gerçekleştirilmesi için sentez gazı sıcaklığının 40-50°C'ye [9], [56] indirilmesi gerekmektedir. Bu işlem sonucunda sentez gazında bulunan katran yoğunlaşmakta; yoğunlaşan katran hem yoğunlaştırucuda (kondenser) hem de hattın devamında kirlenmelere ve tıkanmalara sebebiyet vermektedir. Bu durum ciddi işletme sorunlarına neden olmaktadır. Buna ek olarak yıkanmış gazdan yakıt sentezlenecek ise soğutulan gazın yakıt sentezi için gerekli olan sıcaklıklara (250-400°C) tekrardan ısıtılması gerekmektedir [57]. Gazın soğutulması ve tekrardan ısıtılması işlemi hem ısıl olarak verimsiz hem de maliyetlidir. Bu soğutma ve ısıtma işleminde ısı değiştirici ekipmanlar kullanılarak ısıнын kısmi olarak geri kazanılabilmesi mümkündür fakat bu durumda da ısı değiştirici ekipman yüzeyi üzerinde katran yoğunlaşması gerçekleşebilir [57]. Yüzeyde biriken katrandan kaynaklanan ısı geri kazanım sorunları yaşanabilir. Yoğunlaşan katran kullanılmadığı için biyokütle kullanım verimini düşürmekle birlikte fazladan atık üretimine sebep olmaktadır. Bu sebeple gazlaştırma sonrasında kullanılacak prosese göre orta (400-

600°C) ve yüksek (600-850°C) sıcaklıklı sentez gazı temizleme prosesleri geliştirilmiştir [57]. Bu sayede gazlaştırma, gaz temizleme ve sonrasındaki proses bir birine yakın sıcaklıklarda işletilerek sistemin daha verimli ve ekonomik olması amaçlanmaktadır [10], [11].

2.4. Sentez Gazından Adsorpsiyon ile Sülfür Giderilmesi

Düşük H_2S konsantrasyonuna ve sıcaklıklara rağmen H_2S gideriminde üstün performans gösteren ve kuru bir proses olan adsorpsiyon küçük ve büyük ölçekteki uygulamalarda en geniş çapta kullanılan yöntemdir [58], [59]. Adsorpsiyon, akışkan içindeki bir molekülün (adsorbat) katı adsorbant yüzeyi üzerine transferinin gerçekleştiği yüzey bazlı ekzotermik bir prosestir [60]. Moleküller ve yüzey arasındaki etkileşime göre fiziksel adsorpsiyon veya kimyasal adsorpsiyon olarak isimlendirilebilir.

Şekil 2.7 Şekil 2.7’de gösterildiği gibi fiziksel adsorpsiyonda zayıf Van der Waals kuvvetleri baskın haldeyken, kimyasal adsorpsiyonda yüzey ve tutulan türler arasında güçlü kimyasal bağlar (örneğin kovalent bağ) oluşmaktadır [12]. Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha yavaş hızda gerçekleşirken genelde malzeme üzerinde tek moleküllü (monomolecular) katman oluşmaktadır. Buna karşılık, fiziksel adsorpsiyon genellikle yüzeyde çok katmanlı kalın bir tabakanın oluşumuna sebebiyet vermektedir [61]. Kimyasal adsorpsiyon daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşir, genellikle tersine çevrilmez ve aktivasyon enerjisi gereklidir [12].



Şekil 2.7: a) Fiziksel ve b) kimyasal adsorpsiyonun şematik olarak gösterimi.

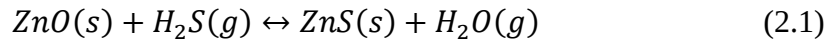
Adsorpsiyon işleminde adsorbant seçimi önem arz etmektedir. Adsorbat ile seçiciliğinin ve arasındaki tepkime hızının yüksek olması, yüksek kapasiteli olması, yüksek ısı dirence sahip olması, korozyona uğramasının düşük olması, indirgeyici atmosferde kararlı olması, rejenerasyon kabiliyetinin yüksek olması ve düşük maliyetli olması iyi bir adsorbantın özellikleri olarak sıralanmıştır [57].

Yüksek sıcaktaki sentez gazı sülfür giderme işlemi için demir, çinko, bakır, kalsiyum ve mangan oksitler en sık kullanılan adsorbantlar olarak öne çıkmaktadır [17], [62]–[64]. Demir oksitler (demir (II) oksit (FeO) ve demir (III) oksit (Fe_3O_4)) düşük maliyet ve iyi sülfür adsorpsiyon yeteneklerinden dolayı H_2S için en iyi adsorbent olarak bilinmesine rağmen bu adsorbentlerin yüksek indirgen ortamda ve yüksek sıcaklıkta indirgeyici olarak davranıp demir karbür oluşturması ve kırılma problemlerine neden olması sebebiyle kullanımı sınırlıdır [65]. Bakır oksitler (bakır (II) oksit (CuO) ve bakır (I) oksit (Cu_2O)) H_2S 'yi düşük konsantrasyonlara düşürmede etkilidir fakat indirgeyici bileşenlerin olduğu şartlarda metalik bakıra indirgendikleri için desülfürizasyon verimini düşürerek pratik olmayan bir işletim sağlamaktadır [66]. Genellikle kireçtaşı (CaCO_3) ya da dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{MgCO}_3$) olarak bulunan kalsiyum oksitler için 800°C 'ye yakın sıcaklıklarda desülfürizasyon aktivitesi yüksektir [57], [67]. Fakat dolomit ya da kireçtaşı kullanılması sonucunda H_2S konsantrasyonu termodinamik olarak en fazla 100-500 ppm kadar düşürülebilmektedir ve bu durum kalsiyum oksitin adsorbant olarak kullanılmasını zorlaştırmaktadır [57], [67]. Mangan oksit bazlı adsorbantlar herhangi bir ön koşullandırmaya veya aktivasyona gerek kalmadan orta sıcaklık aralığında desülfürizasyon etkinliği göstermektedir [68], [69]. Ayrıca mangan oksit bazlı adsorbantlar indirgen ortamlarda kullanıldığında MnO elementel mangana dönüşmediği için yüksek sıcaklıklarda daha kararlı halde kalmaktadır [68], [69]. Buna karşın MnO termodinamik olarak düşük H_2S konsantrasyonlarına inememekle birlikte aynı zamanda sülfat oluşumuna da yatkındır [68], [69]. Bundan dolayı da rejenerasyon için daha yüksek sıcaklıkların uygulanması gerekmektedir [68], [69]. ZnO bazlı adsorbantlar orta sıcaklıklı gaz arıtım aralığında yüksek adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon hızı, yüksek rejenerasyon verimi, sülfürlü bileşikler için yüksek seçiciliği gibi özellikleri sebebiyle en uygun adsorbant özelliklerini göstermiştir [10], [28], [57]. Ancak yüksek sıcaklıklarda (600°C 'nin üstünde) çinko buharlaşması gerçekleştiğinden dolayı adsorpsiyon sıcaklığı 600°C 'ye kadar gerçekleştirilebilmektedir [70]. Yapılan çalışmalarda ZnO sülfürlü bileşiklerle

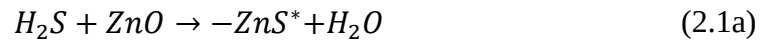
güçlü bağ yaptığı için çıkışta 1 ppm H₂S konsantrasyonunun altına inildiği bildirilmiştir [15]–[19], [71].

2.5. Sentez Gazındaki H₂S’in ZnO ile Adsorpsiyonu

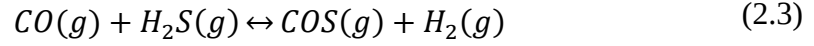
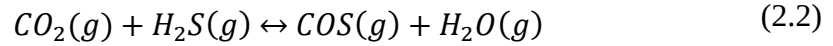
Hidrojen sülfür ile ZnO’nun adsorpsiyon tepkimesi sonucunda ZnS ve H₂O oluşmaktadır. ZnO ile H₂S arasındaki tepkime Eşitlik (2.1)’de verilmiştir.



H₂O aynı zamanda sentez gazının içindeki ana bileşenlerden olduğundan dolayı sentez gazı içindeki konsantrasyonu adsorpsiyon işlemi için önem arz etmektedir. Çünkü H₂O yüzey aktif çinko türleri ile tepkimeye girerek adsorpsiyon performansını düşürebilmektedir [20]. Daha önce yapılan bir çalışmada H₂S ve ZnO arasındaki tepkime gerçekleşirken yüzey aktif sülfür türünün (ZnS*) ara ürün olarak oluşabileceğini belirtilmiştir [20]. Önerilen sıralı tepkimeler Eşitlik 2.1a ve 2.1b’de gösterilmiştir [20]:

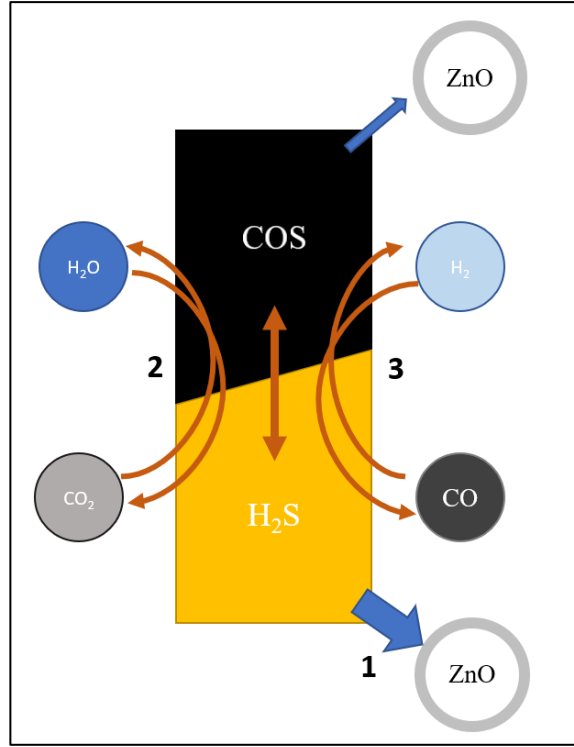


Daha kararsız hal olan yüzey aktif sülfür türünün (-ZnS*) sentez gazı içinde bulunan diğer gazlar ile tepkimeye girip tutulan sülfürün tekrardan salımı desülfürizasyon için risk oluşturmaktadır. Daha önce yapılan sentez gazındaki ZnO ile sülfür giderme çalışmaları gazın içinde yüksek oranda olması sebebi ile H₂S’in tutulması üzerinde odaklanmıştır [9]. Fakat tutulan sülfürün diğer gazlar ile etkileşimi de önem arz etmektedir. Sentez gazı içindeki CO ve CO₂’in ZnS* ile tepkimeye girerek COS oluşturma potansiyeli olduğunu belirten teorik çalışmalar [72] olduğu gibi COS oluşumunun gözlemlendiği çalışmalar da bulunmaktadır [22], [28], [73]. Dolayısı ile H₂S’in ZnO üstünde ZnS olarak tutulmasının ardından sentez gazı içinde bulunan ana bileşen gazlardan olan CO ve CO₂ ile tepkimeye girerek tekrardan salımı gerçekleşebilir. CO₂ ve CO’nun H₂S ile tepkimeye girerek COS oluşturduğu tepkimeler sırasıyla Eşitlik (2.2) ve (2.3)’te gösterilmiştir.



Eşitlik (2.2) ve (2.3)'te CO_2 ve CO , COS oluşumunu arttırıcı yönde etki ederken H_2O ve H_2 ise azaltıcı yönde etki etmektedir. Daha önce yapılan bir çalışmada COS 'un ZnO 'ya karşı H_2S 'den daha az reaktif olduğu bildirilmiştir [20], [27]. Bu sebeple COS oluşumunun en aza indirilmesi sülfür giderme kapasitesinin en yüksek verimle kullanılabilmesi açısından önemlidir. H_2O hem Eşitlik (2.1)'de hem de Eşitlik (2.2)'de ürünler yönündedir. H_2O konsantrasyonunun arttırılması Eşitlik (2.1)'de sülfür giderimine azaltıcı bir etki yaparken Eşitlik (2.2)'de COS konsantrasyonunu azaltıcı yönde etkisi olacağından dolayı sülfür giderimini arttırıcı etkisinin olması muhtemeldir. Bu sebeple toplam etkinin ne yönde olacağının bilinmesi sülfür giderimi açısından önem arz etmektedir.

Eşitlik (2.1) ve (2.3) ekzotermik, Eşitlik (2.2) ise endotermik tepkime olduğundan dolayı sıcaklığın bu tepkimelere olan etkisi önemlidir. Bu tepkimeler eş zamanlı olarak adsorbant yüzeyinde veya gaz fazında homojen tepkimeler olarak gerçekleşmektedirler. Bu tepkimelerin toplam etkisinin anlaşılması sülfür giderme kapasitesinin anlaşılması açısından önem arz etmektedir. Eşitlik (2.1), (2.2) ve (2.3)'te gerçekleşen tepkimeler kavramsal model üzerinde şematik olarak Şekil 2.8'de özetlenmiştir. Şekil 2.8'de görüldüğü üzere COS ve H_2S arasında bir denge bulunmaktadır. Bu denge Eşitlik (2.2) ve Eşitlik (2.3) ile kontrol edilmektedir. Sülfür giderimini sağlayan esas tepkime H_2S ile ZnO arasında gerçekleşen Eşitlik (2.1) ile gösterilen tepkimedir. COS ile ZnO arasındaki tepkime ise zayıf olduğu için ihmal edilmiştir ve şekilde daha küçük bir ok ile gösterilmiştir.



Şekil 2.8: Eşitlik (2.1), (2.2) ve (2.3)'teki tepkimelerin kavramsal model üzerinde şematik olarak gösterimi.

Metal oksitler üzerinde yapılan testler sonucunda, ZnO'nun H₂S konsantrasyonunu 1 ppm'in altına düşürülebileceği ve test edilen metal oksitler içinde sülfidasyon için en yüksek denge sabitine sahip olduğu gösterilmiştir [74]. Fakat daha önce de belirtildiği gibi ZnO'nun da desülfürizasyon için sınırlamaları bulunmaktadır. Sentez gazı şartlarında yüksek indirgeyici atmosfer altında kısmi olarak elementel çinkoya indirgenebilir ve elementel çinko 600°C'nin üstünde uçucu olduğu için adsorbentin bir kısmı kaybedilebilir [12]. Yapılan birçok çalışmada farklı morfolojilerdeki ZnO kullanılarak desülfürizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir fakat farklı işletme parametrelerinin (Örneğin farklı SBGH, gaz besleme kompozisyonları, kırılma noktası tanımlamaları gibi) kullanılması bu çalışmaların birbiri ile karşılaştırılmasını zorlaştırmaktadır [12].

Dagle et al. (2017) kömür gazlaştırmasından elde edilmiş 3000 ppm H₂S konsantrasyonuna sahip sentez gazı ile yaptığı çalışmada farklı sıcaklıklar için (300, 450 ve 550°C) ZnO üzerinde adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirmiştir [25]. Bu çalışmada 450°C'de en yüksek sülfür giderme kapasitesi elde edilmiştir. Aynı çalışmada 1000 ppm COS içeren H₂O'lu (%20) ve H₂O'suz N₂ gaz karışımları için 200 ve 450°C'de adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir [25]. Yüksek sıcaklıklarda

ve H₂O'lu gaz karışımları için daha yüksek sülfür giderme kapasitelerinin elde edildiği görülmüştür [25].

Chang et al. (2011) sentetik kömür gazlaştırma gazı ile yaptıkları deneylerde boş kolon içinden CO ve CO₂ varlığında H₂S'den COS oluşumunun arttığını buna karşın H₂ ve H₂O varlığında azaldığını 400°C'de gözlemlenmiştir [75]. CO'dan kaynaklanan tepkimenin daha baskın olduğu belirtilmiştir [75]. Demir bazlı adsorbent kullanılmasının H₂S gideriminde ve COS oluşumunda önemli bir rol oynadığı sonucuna varılmış ve sıcaklığın 550°C'den 600°C'e ye çıkarıldığı durumda COS gideriminin azaldığı görülmüştür [75].

500°C'de 520 ppm COS, 1100 ppm H₂S içeren sentetik kömür sentez gazı ile yapılan çalışmada görülmüştür ki; H₂S COS'tan daha kolay bir şekilde ZnO ile tepkimeye girmektedir [27]. COS'ın büyük bir kısmı katalitik hidrolizle H₂S'e çevrilip ZnO ile tepkimeye girerken göreceli olarak küçük bir kısmı direk olarak ZnO ile tepkimeye girebileceği belirtilmiştir [27]. Sentez gazındaki H₂'nin COS'un H₂S'e çevrilmesini hızlandırdığı, CO₂'nin ise COS ve ZnO arasındaki tepkimeyi etkilemediği görülmüştür [27].

Tuna et al. (2019), 200 ppm H₂S içeren sentetik gaz karışımları kullanarak Zn₂TiO₄ ile yaptığı adsorpsiyon çalışmasında H₂O veya H₂ mevcudiyetinin adsorpsiyon performansını azalttığı, sıcaklık artışının (450-750°C) ise adsorpsiyon performansını arttırdığı görülmüştür [26].

Düşük H₂S (25 ppm) içeren sentetik gazlarla 150-250°C aralığında ZnO ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde düşük CO konsantrasyonlarında (%1) bile ZnO'nun sülfür giderme kapasitesinin ciddi şekilde azaldığı görülmüştür [23]. Bunun sebebinin ise H₂S ile CO arasındaki tepkime sonucu meydana gelen COS oluşumundan kaynaklanmış olabileceği belirtilmiştir [23]. Fakat çalışmada sadece gaz fazındaki toplam sülfür ölçüldüğü için COS oluşumu tam olarak ispatlanamamıştır. ZnO'nun COS giderimi için kullanışlı bir adsorbent olmadığı belirtilmiştir [23]. Ayrıca ancak beslenen gazın içinde H₂O ve CO'nun bulunmaması durumunda CO₂'den kaynaklı COS oluşumunun gözlenebileceği bildirilmiştir [23]. COS oluşma potansiyelinin ZnO'nun kolon çıkışında düşük sülfür konsantrasyonlarına inmesini engellediği belirtilmiştir [23].

Tatarchuk ve Yang (2010) yaptıkları çalışmada 8 farklı metal oksit adsorbenti denenmiştir ve içlerinde bakır katkılı çinko oksit (Cu-ZnO/SiO₂) adsorbenti için en yüksek sülfür giderme kapasitesi elde edilmiştir [24]. Oda sıcaklığında Cu-ZnO/SiO₂

ile H_2 , H_2O , CO ve CO_2 ile yapılan deneylerde bu bileşenlerden herhangi birinin sülfür giderimine belirgin bir etkisinin olmadığı ve CO veya CO_2 varlığında COS oluşmadığı gözlemlenmiştir [24].

Frilund et al., buharca zenginleştirilmiş model biyo sentez gazı kullanarak ZnO ile yaptığı farklı şartlarda deneyler gerçekleştirilmiştir [10]. Farklı SBGH (17.000, 21.000 ve 26.000 sa^{-1}), sıcaklık (300, 350 ve $400^{\circ}C$), dane boyutu (1-1,25 ve 2-2,38 mm) ve yatak boyu (2,5 ve 4,5 cm) şartlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Beklenildiği gibi düşük SBGH, küçük dane boyutu ve yüksek kolon uzunluğu değerlerinde daha yüksek sülfür giderim verimleri elde edilmiştir [10]. Sıcaklık arttığında ise sülfür giderim kapasitesinin azaldığı görülmüştür[10]. Bu çalışmada denge şartlarındaki COS oluşumu hesaplanmakla birlikte deneylerde kolon çıkışındaki COS konsantrasyonları ölçülmemiş olması bir eksikliktir [10].

Yapılan başka bir çalışmada farklı katkılar maddeleri (TiO_2 , Fe_2O_3 , CuO) kullanılarak ZnO içeren adsorbentler hazırlanıp, N_2 ile seyreltilmiş %1 H_2S , %8 H_2 , %15 CO , %15 H_2O içeren sentetik sentez gazı beslenerek deneyler gerçekleştirilmiştir [22]. Fe_2O_3 'nin mevcut olduğu adsorbent için sülfür giderme sırasında COS oluşumu gözlemlenmiştir [22].

Hongyun et al (2008), $400^{\circ}C$ 'de gerçekleştirdiği adsorpsiyon çalışmasında H_2 'nin H_2S adsorpsiyonunu inhibe ettiği ve kırılma noktası zamanını azalttığı gözlemlenmiştir [21]. Ayrıca CO ve CO_2 içeren gaz karışımının içine H_2 gazının eklenmesi durumunda COS oluşumunu da engellediği ve H_2 konsantrasyonunun %20'den %40'a getirilmesinin COS oluşumunu daha fazla engellediği görülmüştür [21]. Aynı çalışmada H_2O 'nun H_2S kırılma noktası eğrilerinde baskın bir etkisinin olduğu görülmekle birlikte %20 H_2O içeren gaz karışımlarında H_2S giderme kapasitesinin azaldığı görülmüştür [21]. Bu etkinin muhtemel sebebi olarak da H_2O 'nun ZnO yüzeyi üzerine adsorpsiyonunun H_2S moleküllerini bloklaması gösterilmiştir [21]. H_2O eklenmesinin aynı zamanda COS oluşumunu azalttığı belirtilmiştir[21]. Bunun sebebinin ise H_2O 'nun COS 'u H_2S 'e hidrolize etmesi olarak açıklanmıştır (Eşitlik 2.2) [21]. H_2O , CO , ve CO_2 içeren gaz karışımı için H_2O 'nun adsorpsiyonundan dolayı %3, COS oluşumundan dolayı ise %7 kapasite kaybı gerçekleşmiştir [21]. Hem H_2S 'in kırılma noktası eğrisini etkilediğinden hem de COS oluşumunu engellediğinden dolayı H_2O 'nun etkili bir parametre olduğu belirtilmiştir. Eğer gaz karışımının içinde H_2O bulunmuyorsa CO ve CO_2 'nin COS kırılma noktasını belirlediği, CO_2 ve/veya CO varlığında sistemin karmaşıklaştığı ve CO

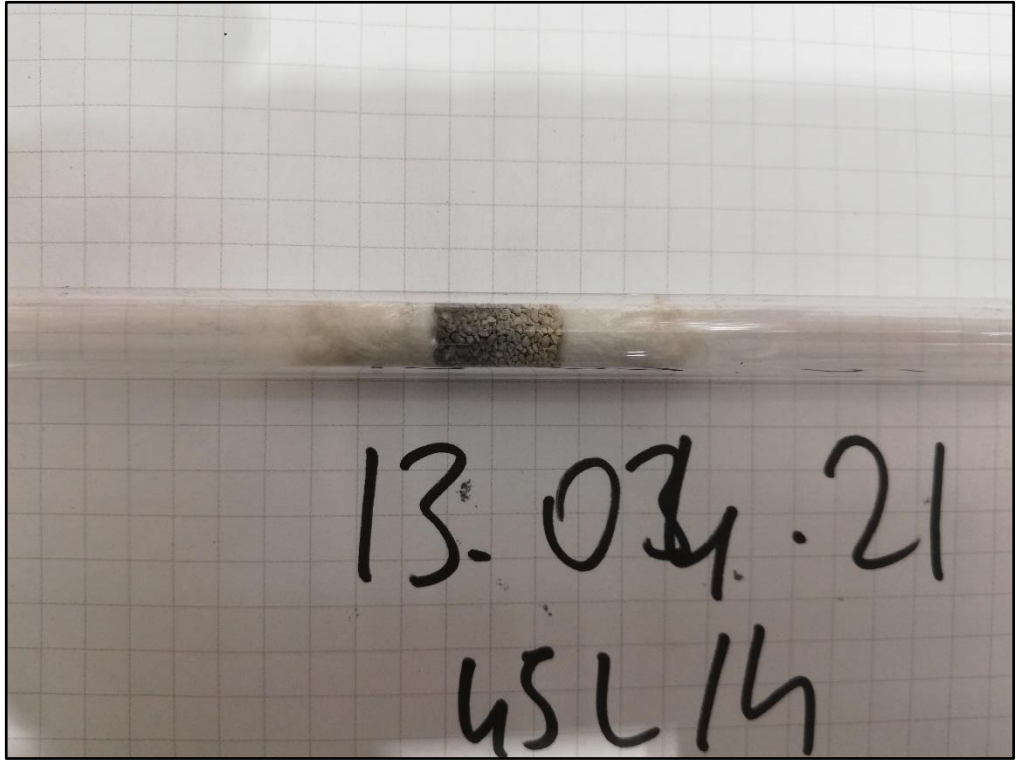
mevcudiyetinde ZnO kullanım kapasitesinin azaldığı gözlemlenmiştir [21]. CO₂'ten COS oluşumunun hızlı bir tepkime olduğu ve adsorpsiyon yatağı sülfüre doyduğunda COS oluşumunun CO₂ ve H₂S tepkimesinin dengesi tarafından kontrol edildiği gözlemlenmiştir (Eşitlik 2.2) [21]. CO konsantrasyonlarının COS ve toplam sülfür kırılma noktası biçimini belirlediğini önermekle birlikte CO₂'nin COS kırılma noktası zamanına herhangi bir etkisi olmadığını gösterilmiştir [21]. Bu bulgu COS oluşumu için CO'nin CO₂'den daha aktif olduğunu belirtmekle birlikte bu bulgunun daha önceki gözlemlerle de tutarlı olduğu belirtilmiştir[21]. COS oluşumu H₂S ve CO arasındaki homojen tepkime ile gerçekleşirken; CO₂ ve ZnS arasındaki heterojen tepkime ile gerçekleştiği bildirilmiştir [21]. 400°C'de heterojen tepkimeler hızlı iken homojen tepkimeler ise yavaş olmasından dolayı kolon içindeki COS ve H₂S konsantrasyonlarının CO₂ ve H₂S arasındaki tepkimenin denge konsantrasyonlarına göre kontrol edildiği iddia edilmiştir (Eşitlik 2.2) [21]. Homojen reaksiyonlar genellikle yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir ve heterojen tepkimelere göre sıcaklığa karşı daha duyarlıdır. Bu sebeple düşük sıcaklıklarda COS'in oluşumunun daha az olacağını ön görülmüştür [21]. Ama düşük sıcaklıkların aynı zamanda düşük sülfür giderme kapasitesine sebebiyet verebileceği de belirtilmiştir [21]. Bundan dolayı sentetik sentez gazı şartlarında H₂S giderimi sırasında COS oluşumuna etki eden tepkime mekanizmalarının ve parametrelerin (sıcaklık, kalış süresi vb.) daha iyi anlaşılması gerekmektedir.

Özetle; daha önce yapılan çalışmalar daha çok kömürden üretilmiş veya yüksek H₂S konsantrasyonlarına sahip sentez gazı üzerine yoğunlaşmıştır. Biyokütleden üretilmiş sentez gazı ile veya temsil edici gaz karışımları ile yapılan çalışmalar oldukça azdır. Hongyun et al (2008) yüksek H₂S konsantrasyonuna (4000 ppm) sahip gaz karışımı için farklı gaz kompozisyonlarında 400°C'de kapsamlı bir çalışma gerçekleştirmiştir fakat bu çalışmada kolon sıcaklığının ve SBGH'nin etkisi incelenmemiştir [21]. Frilund et al. (2020)'un gerçekleştirdiği çalışmada ise SBGH'nin ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır fakat bu çalışmada COS konsantrasyonları ölçülmediği [10] için bu parametrelerin sülfür giderimine etkisi tam olarak belirlenememiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda da COS oluşumunun sülfür giderme kapasitesini düşürdüğü raporlandığı için [20], [21], [27] COS oluşumunun izlenmesi gerekmektedir. H₂O mevcudiyeti H₂S adsorpsiyon performansını ve COS-H₂S dağılımını etkilediği belirtilmesine rağmen H₂O içeren sentetik sentez gazlarının adsorpsiyonuna SBGH ve sıcaklığın etkisi araştırılmamıştır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Adsorbent ve Özellikleri

Adsorbent olarak ticari bir ürün olan ZnO adsorbenti (PURASPEC, Johnson Matthey) kullanılmıştır. Endüktif olarak eşleştirilmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi [Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES, Arcos, Spectro)] ile ölçülen adsorbanta ait elementel analiz Tablo 3.1’de verilmiştir. Deneylerde belirlenen adsorbent miktarı kolona cam yünü yardımı ile iki taraftan sıkıştırılarak Şekil 3.1’de gösterildiği gibi yerleştirilmiştir. Aksi belirtilmedikçe her deney için yeni adsorbent kullanılmıştır.



Şekil 3.1: Sentetik sentez gazı ile gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli adsorpsiyon deneylerinde kullanılan adsorbentin kuvarz kolona cam yünü vasıtası ile yerleştirilmiş görüntüsü (deney sonu).

Tablo 3.1: Deneylerde kullanılan adsorbanta ait ICP-OES kullanılarak yapılan element analizi.

Elementler	Konsantrasyon [mg/kg]
Al	13660
Ba	5
Ca	19400
Cd	5
Cr	58
Cu	10
Fe	7860
K	149
Mg	1086
Mn	119
Na	920
Ni	47
P	56
Pb	358
Si	n.d
Sr	19
Ti	781
Zn	683000
As	< 7
Co	6
Mo	< 3
V	26

Adsorbantın içinde bulunan elementler çoklu-adımlı basınçlı parçalama HNO₃ (65%)/HF (40%)/H₃BO₃ (Multiwave 3000, Anton Paar) sonrasında algılama limitine göre endüktif olarak eşleştirilmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi [inductively coupled plasma–optical emission spectroscopy (ICP–OES, Arcos, Spectro)] veya endüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle emisyon spektroskopisi [inductively coupled plasma–mass emission spectroscopy (ICP–MS, Argiland 7500, Agilent)] ile ölçülmüştür.

Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ölçümü -196 °C’de HİDEN IGA03 gaz sorpsiyon sistemi ile ölçülmüştür. Analizler adsorbantın yüzey alanının belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Bu analiz yönteminde yaklaşık 0,02 g adsorbent cam boru içine yerleştirilerek N₂ gece boyunca 383 K’de temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonrasında ise ilgili ölçüm işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonuç değerleri, Langmuir teorisinin bir uzantısı olarak kabul edilebilecek N₂-izoterminin

adsorpsiyon dalı kullanılarak belirlenmiştir [76]. BET denklemi Eşitlik 3.1’de ifade edilmiştir:

$$\frac{1}{v \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{c - 1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad (3.1)$$

Burada P ve P₀ tanımlanmış sıcaklıktaki azot moleküllerinin denge ve doygunluk basınç değerleri, V ve V_m adsorbe ve tekli tabakada adsorbe olmuş gaz miktarı (hacim biriminde), c ise BET sabiti olarak tanımlanmıştır. Adsorbente ait özgül yüzey alanı 28,3 m²/g olarak ölçülmüştür.

3.2. Gaz Bileşenlerin Analizi

Giriş ve çıkış hattının içindeki gaz bileşenlerin konsantrasyonu mikro gaz kromatograf (Molsieve 5 Å 10 m, PoraPlot U 10 m, CP-Sil 5 CB 8 m olan 3 tane bağımsız kolon kanalı olan Agilent 490 cihazı) (mikro GC) kullanılarak kromatografik yöntemle ölçülmüştür. Mikro GC’de taşıyıcı gaz olarak Helyum ve Argon kullanılmıştır. Gaz konsantrasyonları 5 dakikalık aralıklarla ölçülmüştür. Mikro GC’nin kalibrasyon işlemi H₂S ve COS için N₂ ile seyreltilmiş 72 ppm (100 mg/m³ 25°C’de) H₂S ve 2 ppm (5 mg/m³ 25°C’de) COS ve N₂ ile seyreltilmiş 102 ppm (250 mg/m³ 25°C’de) COS kalibrasyon gazlarının periyodik olarak beslenmesi ile gerçekleştirilmiştir.

3.3. Deneysel Düzenekler ve Deney Şartları

Farklı bölümlerde farklı deneysel düzenekler kullanılmıştır. Bu kullanılan deneysel düzeneklere ait özellikler ve tanımlamalar bu bölümde anlatılmıştır.

3.3.1. Hava Üfleli Gazlaştırıcıda Üretilen Sentez Gazından Sülfür Giderimi

Gerçek sentez gazının ZnO üzerindeki adsorpsiyon performansının incelemesi amacıyla atmosferik basınçlı hava üfleli sabit yataklı gazlaştırıcıda deneyler gerçekleştirilmiştir. Pilot ölçekli hava üfleli gazlaştırıcıda yakıt olarak kızılğaç ve kayın ağaçlarından elde edilmiş 10x10x3 mm boyutlarındaki odun biyokütlesi

kullanılmakla beraber gaz üretimi arıtım performansının incelenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Kızılağaç ve kayın ağaçlarından üretilen odun yakıtına ait tipi inorganik bileşenler Tablo 3.2’de verilmiştir. Bu deneyler boyunca ana gaz bileşenlerinin (H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , N_2) ve sülfürlü gaz bileşenlerinin (H_2S ve COS) konsantrasyonları mikro GC yardımı ile izlenmiştir. Deneyler boyunca yapılan ölçümlerde gazlaştıricıdan çıkan gazın kompozisyonu Tablo 3.3’te verilmiştir.

Tablo 3.2 Odun yongasına ait yakıt analizi.

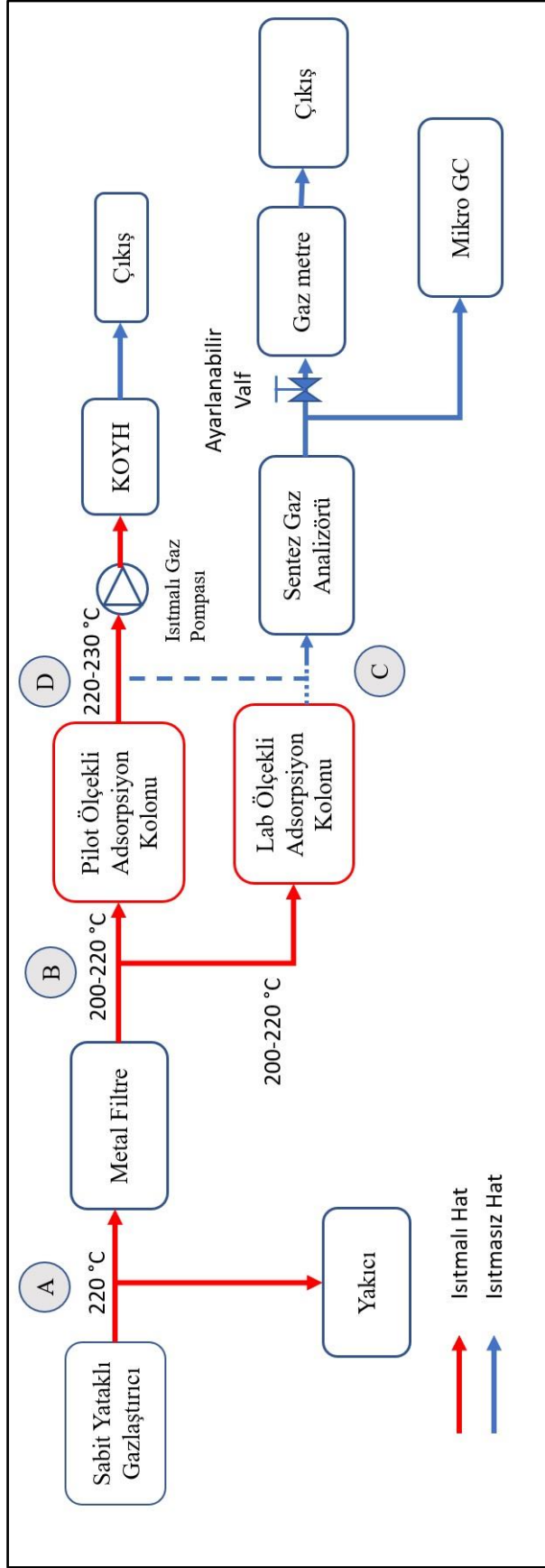
Parametre	Birim	Değer
Kül	Kütlece (%) (ıslak bazda)	0,9
Nem	Kütlece (%) (ıslak bazda)	9,9
Uçucu madde	Kütlece (%) (ıslak bazda)	73,2
Sabit Karbon	Kütlece (%) (ıslak bazda)	16
Fe	mg/kg (kuru bazda)	60
Ca	mg/kg (kuru bazda)	3668
Al	mg/kg (kuru bazda)	65
S	mg/kg (kuru bazda)	500
Mg	mg/kg (kuru bazda)	654

Tablo 3.3: Havalı gazlaştıricıda üretilen sentez gazının kompozisyonu.

	H_2 [%]	N_2 [%]	CH_4 [%]	CO [%]	CO_2 [%]	H_2S (ppm)	COS (ppm)
Giriş	$17,4 \pm 1$	$47,2 \pm 1,3$	$1,3 \pm 0,3$	$22,4 \pm 1,7$	$10,6 \pm 1,3$	$15,9 \pm 5^a$	$1,3 \pm 0,4^a$
^a Ölçüm boyunca dengeye geldiği konsantrasyonlar dikkate alınmıştır.							

Hava üflemeli gazlaştıricıda üretilen sentez gazının laboratuvar ve pilot ölçekli kolona beslendiği sistemin şematik gösterimi Şekil 3.2’de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere sabit yataklı gazlaştıricıda üretilen sentez gazının bir kısmı direk olarak yakılırken diğer kısmı ısıtılmalı hat ile metal filtreden geçtikten sonra pilot ölçekli adsorpsiyon kolonuna ya da laboratuvar ölçekli adsorpsiyon kolonuna beslenmek üzere paralel iki kola ayrılmıştır. Pilot ölçekli adsorpsiyon kolonu sonraki

adımında sülfür safsızlıklarına karşı hassas olan Katı Oksit Yakıt Hücresinin (KOYH) korunması için düşük SBGH değerlerinde işletilmiştir. Bunun için pilot ölçekli adsorpsiyon kolonu 300 g adsorbent doldurulmuştur ve gereken gaz akışı ısıtmalı gaz pompası vasıtası ile 1 l/dak debi ile sağlanmıştır. Isıtmalı gaz pompasından geçtikten sonra KOYH'a beslenen gazın kullanıldıktan sonra baca vasıtasıyla uzaklaştırılması sağlanmıştır. Kolonun içinde bulunan iki adet termokapıl vasıtası ile sıcaklık ölçümü gerçekleştirilmiştir ve ayarlanan kolon sıcaklığı kolonun etrafına sarılan ısıtıcı direnç telleri vasıtası ile sağlanmıştır. KOYH'a yapılan besleme ısıtmalı gaz pompası vasıtası ile sürekli olarak gerçekleşmekle birlikte Şekil 3.2'de pilot ölçekli adsorpsiyon kolonuna ait çıkış konsantrasyonlarını belirlemek için D ile gösterilen noktadan belirli aralıklarla 30 dakika süren ölçümler alınmıştır. Tablo 3.3'de verilen gaz kompozisyonu Şekil 3.2'de A ve B ile gösterilen noktalardan yapılan ölçümlerin ortalaması alınarak hem pilot ölçekli adsorpsiyon kolonu için hem de lab ölçekli adsorpsiyon kolonu için giriş konsantrasyonları olan kabul edilmiştir.



Şekil 3.2: Hava üflemleri gazlaştırıcıda üretilen sentez gazının pilot ve laboratuvar ölçekli adsorpsiyon kolonunda arıtılması için kullanılan düzeneğin şematik gösterimi.

Sabit yataklı gazlaştırıcı atmosferik basınçta işletilmektedir. Ayrıca hat üzerinde basınç kayıpları bulunmasından dolayı kolonlara besleme yapılması için sürekli gaz çekişinin sağlanması gerekmektedir. Bunun için pilot ölçekli adsorpsiyon kolonuna gaz beslemesi yapılırken ısıtmalı gaz pompası kullanılmıştır. Laboratuvar ölçekli adsorpsiyon kolonuna besleme yapılması için gereken sürekli gaz çekişi ise sentez gaz analizörünün içinde bulunan gaz pompası yardımıyla sağlanmıştır. Bu çekiş sayesinde üretilen sentez gazının metal filtreden geçtikten sonra ısıtmalı hattan (200-220°C) geçerek laboratuvar ölçekli adsorpsiyon kolonuna beslenmesi sağlamaktadır. Kolon 9 mm çapında 40 cm paslanmaz çelikten üretilmiştir. Kolon için ayarlanan sıcaklık seramik dirençli fırın kullanılarak kolonun dış yüzeyinde bulunan termokapıdan gelen sıcaklık geri bildirim ile ayarlanarak sağlanmıştır. Kolon sıcaklığı üç tane girişte üç tane çıkışta olmak üzere altı adet termokapıl ile ölçülmüştür. Çıkan gaz sentez gaz analizörüne girerek burada majör gazların ölçümü gerçekleşmiştir. Daha sonrasında ise gaz analizöründen çıkan gaz ayarlanabilir valf yardımı ile büyük kısmı çıkışa gönderilmekle birlikte küçük bir kısmı ise (yaklaşık 5 ml/dak) ölçüm amacıyla Mikro GC'ye beslenmiştir. Bu tez kapsamında kullanılan gaz konsantrasyon ölçümleri sadece mikro GC ile ölçülmüştür. Sentez gaz analizörünün kullanılmasının temel amacı ölçüm cihazının gaz pompası vasıtası ile gaz çekişini sağlamasıdır. Laboratuvar ölçekli adsorpsiyon sistemi için ölçülen çıkış konsantrasyonları Şekil 3.2'de C ile gösterilen nokta için gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar ve pilot ölçekli adsorpsiyon deneylerine ait kolon şartları Tablo 3.4'de gösterilmiştir. Sıcaklık K tipi termokapıllar kullanılarak, debi davul tipi debimetre (Ritter) kullanılarak ölçülmüştür. Saatlik boşluktaki gaz geçiş hızı debinin adsorbant hacmine oranı şeklinde hesaplanmıştır.

Pilot ölçekli adsorpsiyon kolonu çıkışında (D noktası) ve metal filtre çıkışında (B noktası) yapılan sentez gazı ölçümleri boyunca gaz çekişi için sentez gazı analizörü kullanıldığından bu noktalarda ölçüm yapılırken laboratuvar ölçekli adsorpsiyon kolonuna besleme işlemi durdurulmuştur. Ölçüm süresince adsorpsiyon kolonunun ısıtılması devam ederken herhangi bir gaz geçişi gerçekleşmemiştir. Sistemin ünitelerine ait detaylı fotoğraflar Ek C (Şekil C1.1-5)'de gösterilmiştir.

Tablo 3.4: Hava üflemeli gazlaştırıcıda üretilen sentez gazının pilot ve laboratuvar ölçekli adsorpsiyon kolonları için kolon şartları.

Deneyler	Sıcaklık (°C)	Debi (l/dak)	Adsorbent Miktarı (g)	Kolon iç çap (cm)	Adsorbant uzunluğu- Kolon boyu (cm-cm)	SBGH (saat ⁻¹)
Pilot Ölçekli Adsorpsiyon Deneyi	350	1,0	300	4,7	14,7-50	240
Laboratuvar Ölçekli Adsorpsiyon Deneyi	300	0,70	2,5	0,9	3,3-40	19 900
	400	0,70-1,10	5	0,9	6,6-40	10 000-18 400
	300-500	0,34-1,34	2	0,9	2,7-40	12 000-47 500

3.3.2. Buhar Üflemeli Gazlaştırıcıda Üretilen Sentez Gazından Sülfür Giderimi

Buharın gerçek sentez gazının adsorpsiyon performansı üzerindeki etkisinin araştırılması amacıyla buhar üflemeli kabarcıklı akışkan yataklı gazlaştırıcıda kuru ve gerçek sentez gazı şartlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler süresince gaz kompozisyonu, gaz hattı ve adsorpsiyon kolonu üzerindeki sıcaklıklar ve gaz debisi takip edilmiştir. Yatak malzemesi olarak olivin kullanılan akışkan yataklı reaktöre 300 g/saat debi ile odun peleti beslenmiştir ve reaktör 750°C’de işletilmiştir. Odun peletine ait yakıt analizi Tablo 3.5’te verilmiştir. Gazlaştırma reaktörü 2 bar mutlak basınç altında çalışmakla birlikte 280 g/saat buhar beslemesi ile yatak malzemesinin akışkanlaştırılması sağlanmıştır. Deneyler süresince elde edilen gaz kompozisyonu Tablo 3.6’da verilmiştir.

Tablo 3.5: Odun peletine ait yakıt analizi.

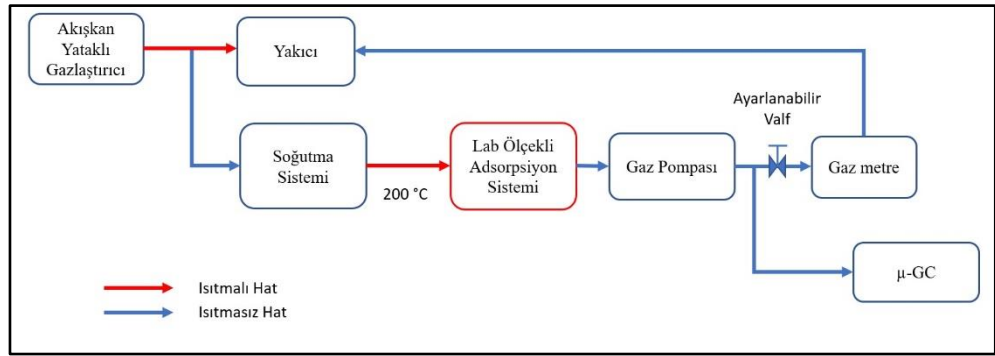
Parametre	Birim	Değer
Kül	Kütlece (%) (ıslak bazda)	0,37
Nem	Kütlece (%) (ıslak bazda)	7,3
Uçucu madde	Kütlece (%) (ıslak bazda)	78,8
Sabit Karbon	Kütlece (%) (ıslak bazda)	13,9
Fe	mg/kg (kuru bazda)	43
Ca	mg/kg (kuru bazda)	788
P	mg/kg (kuru bazda)	55
Si	mg/kg (kuru bazda)	199
Al	mg/kg (kuru bazda)	36
S	mg/kg (kuru bazda)	67
Mg	mg/kg (kuru bazda)	133

Tablo 3.6: Buhar üflemleri gazlaştırıcıya ait ana gaz bileşenlerinin ortalama konsantrasyonları.

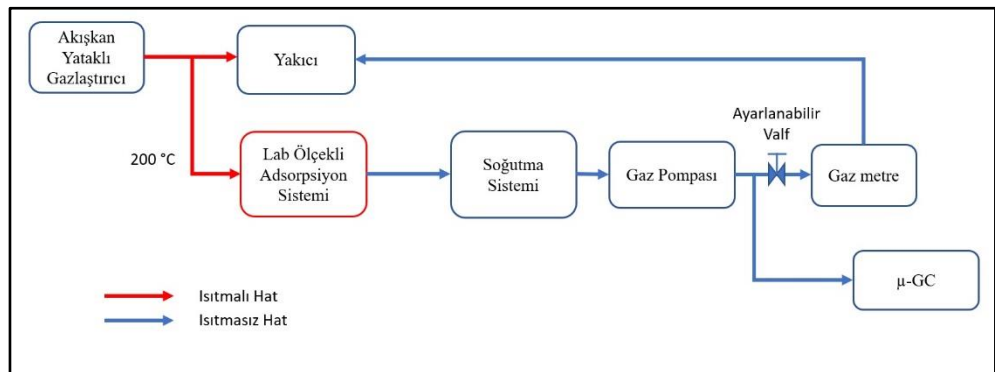
Sentez Gazı Tipi	CO (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	N ₂ (%)	CH ₄ (%)	H ₂ O (%)
Kuru Gerçek Sentez Gazı (KGSG)	20,3	18,9	35,1	18,6	7,0	0,0
Gerçek Sentez Gazı (GSG)	14,2	13,2	24,6	13,0	4,9	30,0

Buhar üflemleri gazlaştırıcıda üretilen sentez gazının laboratuvar ölçekli kolona beslendiği sistemin şematik gösterimi kuru ve gerçek sentez gazı şartları için sırasıyla Şekil 3.3 ve Şekil 3.4 'da gösterilmiştir. Şekil 3.3'de gösterildiği üzere kuru beslenen gerçek sentez gazı şartları için buhar üflemleri akışkan yataklı gazlaştırıcıda üretilen sentez gazı iki hatta ayrılmıştır. Hatlardan birisi direk olarak yakıcıya yönlendirilerek yakma işlemi gerçekleştirilmiştir diğer hat ise adsorpsiyon kolonuna yönlendirilmiştir. Oluşan gerçek sentez gazı içinde bulunan su buharının yoğunlaştırılması için gaz yıkama şişelerinden oluşan soğutma sisteminden geçirilmiştir. Gaz yıkama sistemi sıcaklığı 5°C olan iki tane 500 ml hacimli içi boş ve 50 ml izopropanol doldurulmuş iki tane 250 ml hacimli gaz yıkama şişesinden oluşmaktadır. Gaz yıkama sisteminden geçtikten sonra gaz, 200°C'deki 3 m uzunluğunda ısıtılmalı teflon boru hat vasıtasıyla

laboratuvar ölçekli adsorpsiyon kolonuna geçmektedir. Adsorpsiyon sistemi 40 cm uzunluğunda ve 7 mm çapında kuvarz cam kolon, ısıtma sistemi, termokapılar ve bağlantı parçalarından oluşmaktadır. İki tane kolon girişinde, iki tane kolon çıkışında ve bir tane de kolon ortasındaki dış yüzeyle temas halinde olmak üzere kolonun beş farklı noktasında termokapıl bulunmaktadır. Bu termokapılardan gelen sıcaklık verisine göre ısıtıcı çalışarak kolonun sıcaklığının ayarlanması sağlanmıştır. 2-3,15 mm boyut aralığındaki 2 g miktarında ZnO tanecikleri cam yünü yardımı ile sıkıştırılarak kuvarz cam kolonun içine yerleştirilmiştir. Gaz pompası emme basıncını sağlaması amacıyla kullanılmıştır. Gaz pompasından sonra gaz debisi davul tipi gaz debimetreye (Ritter) ile ölçülmüş ve gaz içeriğinin ölçülmesi amacıyla çıkış gazı mikro GC'ye gönderilmiştir. Gaz metre çıkışındaki gaz yakıcıya yollanarak uzaklaştırılması sağlanmıştır.



Şekil 3.3: Buhar üfleli gazlaştırıcıda üretilen kuru gerçek sentez gazı şartları için gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde kullanılan deneysel düzeneğin şematik gösterimi.



Şekil 3.4: Buhar üfleli gazlaştırıcıda üretilen gerçek sentez gazı şartları için gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde kullanılan deneysel düzeneğin şematik gösterimi.

Gerçek sentez gazı kompozisyonunda yapılan denemelerde ise Şekil 3.4'de gösterildiği üzere sadece soğutma sistemi ile laboratuvar ölçekli adsorpsiyon sisteminin sırası değiştirilmiştir. Gazlaştırıcıdan çıkan gazın ısıtmalı hat ile laboratuvar ölçekli adsorpsiyon sistemine iletilmesi sağlanmıştır. Daha sonrasında ise soğutma sistemi ile katran ve buharın tutularak ölçüm cihazlarına ulaşması önlenmiştir. Sistemin ünitelerine ait detaylı fotoğraflar Ek C'de (Şekil C1.6-10) gösterilmiştir.

3.3.3. Sentetik Sentez Gazından Laboratuvar Ölçekli Adsorpsiyon Sistemiyle H₂S Gideriminde COS Oluşumunun ve Sülfür Giderme Kapasitesinin İncelenmesi

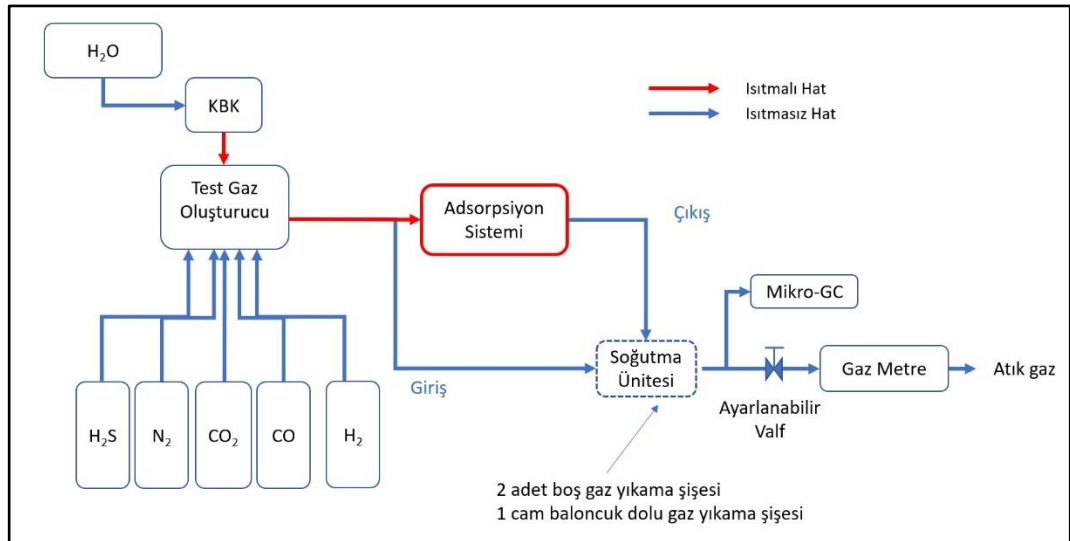
Gerçek sentez gazıyla yapılan deneylerde görülen COS oluşumunun anlaşılması, bu oluşumun baskılanması için önemli olan parametrelerin tespit edilmesi ve sentetik gazlar için H₂S sülfür giderme performansının belirlenmesi amacıyla deneysel düzenek oluşturulmuştur. Bu deneyler boyunca sıcaklık, gaz kompozisyonu, gaz debisi sürekli olarak ölçülmüştür. Tablo 3.3.'te verilen hava üflemeli gazlaştırıcıda üretilen sentez gazı kompozisyonu baz alınarak sentetik sentez gazı (SSG) ve kuru sentetik sentez gazı (KSSG) karışımları hazırlanmıştır ve Tablo 3.7'de gösterilmiştir. Tablo 3.7'de gösterilen CO₂-H₂S, CO-H₂S ve H₂-H₂S ikili gaz karışımlarının etkisinin görülmesi amacı ile bu ikili gaz karışımları için %35 konsantrasyon seçilmiştir. H₂O H₂S ikili gaz karışımı için ise tipik hava üflemeli gazlaştırıcıda üretilen gaz karışımlarındaki H₂O konsantrasyonu baz alınarak %20 olarak seçilmiştir. Ayrıca termokimyasal denge sonuçlarıyla karşılaştırılması amacıyla SSG ve KSSG gaz karışımları için boş kolon deneyleri gerçekleştirilip kararlı haldeki H₂S ve COS konsantrasyonları ölçülmüştür.

Tablo 3.7: Test gaz oluşturunca ile üretilen sentetik gaz karışımları.

Gaz Karışımları	CO (%) (h/h)	CO ₂ (%) (h/h)	H ₂ (%) (h/h)	N ₂ (%) (h/h)	H ₂ O (%) (h/h)	H ₂ S (ppm)
CO ₂ -H ₂ S	-	35.0	-	65.0	-	220
H ₂ -H ₂ S	-	-	35.0	65.0	-	220
H ₂ O H ₂ S ¹	-	-	-	80.0	20.0	220
CO- H ₂ S	35	-	-	65.0	-	220
KSSG	19.4	11.8	16.8	51.9		220
SSG ¹	19.3	11.6	15.7	33.3	20.0	220
¹ gaz konsantrasyonları ıslak durum baz alınarak hesaplanmıştır						

Şekil 3.5'te test gaz oluşturu (TGO), kuvars cam adsorpsiyon kolonu, kolon ısıtıcı, soğutma düzeneği, Mikro GC, (Agilent 490), davul tipi gaz metre (Ritter), ayarlanabilir valf ve basınçlı gaz tüplerinden oluşan deneysel düzenek gösterilmiştir. Deneyler için hazırlanan gaz karışımlarını oluşturmak için kütle akış kontrolörlerinden (Vögtlin Instruments) ve kontrollü buharlaştırıcı karıştırıcıdan (KBK) (Bronkhorst) oluşan TGO kullanılmıştır. Basınçlı gaz tüpleri (N_2 , CO_2 , CO , H_2 ve N_2 ile seyreltilmiş H_2S) ve basınçlı su tankı istenilen gaz kompozisyonları elde edilmesi amacıyla TGO'ya bağlanmıştır. Su buharı KBK'da $200^\circ C$ 'de üretilmekle birlikte daha sonrasındaki 3 m'lik ısıtılmalı teflon hat üzerindeki sıcaklık da aynı şekilde $200^\circ C$ 'ye ayarlanmıştır. Soğutma ünitesi $2^\circ C$ 'deki yıkama banyosunun içinde bulunan 2 adet boş gaz yıkama şişesi ve 1 adet cam boncuk dolu gaz yıkama şişesinden oluşmaktadır ve sadece su buharı ile gerçekleştirilen deneylerde kullanılmıştır. Adsorpsiyon kolonunun içindeki kanallanmaların en aza indirilmesi amacıyla daha küçük dane çapına (0,5-1 mm) sahip adsorbantlar kullanılmıştır. Sistemin ünitelerine ait detaylı fotoğraflar Ek C'de (Şekil C1.11-14) gösterilmiştir.

Deneylerde kullanılan gazlara ait konsantrasyon değerleri: H_2S , 5000 mg/m^3 N_2 ile seyreltilmiş, N_2 , 99.999% (hacimce); CO_2 , 99.999% (hacimce); CO , 99.999% (hacimce); H_2 , 99.999% (hacimce) şeklinde olup Linde tarafından tedarik edilmiştir.



Şekil 3.5: Sentetik sentez gazı ile yapılan çalışmalarda kullanılan deney düzeneği.

3.4. Sülfür Giderme Kapasitesinin Hesaplanması

Kırılma eğrisi (breakthrough curve) kolon çıkışındaki adsorbat konsantrasyonlarının zamana göre çizilmesi ile elde edilmiştir. Bu sebeple adsorpsiyon kolonu önceden belirlenmiş kırılma noktası (breakthrough point) konsantrasyonuna gelene kadar gaz akışı ile kesintisiz olarak beslenmiştir. Kırılma noktası konsantrasyonu genelde giriş konsantrasyonunun %1-5 arasında seçilmektedir [77]. Bu çalışmada kırılma noktası H₂S ve COS konsantrasyonlarının toplamı 10 ppm olacak şekilde kabul edilmiştir. Bu sebeple sülfür giderme kapasiteleri giriş konsantrasyonunun dengeye geldiği şartlar için değil çıkış konsantrasyonunun 10 ppm'e geldiği etkin giderme kapasiteleri olarak tanımlanmıştır. Sülfür giderme kapasitesi Eşitlik (3.2)'te gösterildiği gibi kırılma noktasındaki toplam tutulan sülfür miktarının kullanılan adsorbant miktarına bölünmesi ile elde edilmiştir:

$$SGK = \frac{Q \int_0^{t_k} (C_{giriş} - C_t) dt}{m_{ads}} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada SGK sülfür giderme kapasitesi (mg S/100 mg ZnO), t_k kırılma noktasına gelmesi için geçen süre (dakika), Q hacimsel gaz debisi (l/dak), $C_{giriş}$ kolona girişteki sülfür konsantrasyonu (mg/L), C_t kırılma noktası anındaki toplam sülfür konsantrasyonu (mg/L), m_{ads} adsorbant kütlesi (mg) olarak tanımlanmıştır.

Sülfür giderme kapasitelerinin hata payının hesaplanması için Bölüm 4.3'de yapılan testlerde deney süresine göre iki farklı durum ($t > 30$ ve $t < 30$ dak için) için üç özdeş deney gerçekleştirilmiştir. Elde edilen iki farklı standart sapma değerinin sülfür giderme kapasitesine bölünmesi ile iki farklı hata payı hesaplanmıştır. Hata tahmininden elde edilen yüzde hatalar, deney süreleri dikkate alınarak şekillerde verilen hesaplanmış sülfür giderme kapasitelerinin hata paylarını temsil etmek için kullanılmıştır.

3.5. Termokimyasal Modelleme

Sentez gazı karışımındaki ana bileşenlerin H₂S ile girdikleri homojen tepkimelerden dolayı COS oluşumunun araştırılması için FactSage© yazılımı kullanılarak termokimyasal modelleme çalışması gerçekleştirilmiştir. FactSage©

kimyasal termodinamik denge prensibine göre hesaplamalarını gerçekleştiren bir yazılımdır. Çeşitli madde ve çözeltiler için kendi veritabanlarını kullanmaktadır. Yazılım; veri, veri bankası, hesaplama ve uygulama gibi modülleri içermektedir. Kullanılan bu yazılımın veritabanında; gazların, sıvıların, katıların, sıvı ve katı oksit çözeltilerin, matların, erimiş veya katı tuz çözeltilerinin vb. binlerce bileşiğin termodinamik verisine ulaşılabilir. Yazılım veri tabanındaki standart serbest oluşum enerjisi verilerini kullanarak serbest enerji minimizasyon hesaplamalarını gerçekleştirmektedir[78]. Bu tez kapsamında gaz bileşenler için veri bankası kullanılarak hesaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Hava üfleli gazlaştırıcıda üretilen kuru sentez gazının ana gaz bileşenlerine ait ortalama konsantrasyonlar baz alınarak %19,0 CO, %11,5 CO₂, %16,0 H₂, %52,5 N₂ gaz karışımına sahip kuru sentetik sentez gazı (KSSG) simülasyon gazı olarak belirlenmiştir. Sentetik sentez gazı (SSG) ise N₂ konsantrasyonunun %20 azaltılıp yerine H₂O eklenmesi ile oluşturulmuştur. Sülfürlü gaz olarak karışımların içine 100 ppm H₂S eklenmiştir. Kabul edilen bu gaz karışımına ait her bir bileşenin denge şartlarındaki H₂S ve COS dağılımına olan etkisinin gözlemlenmesi için Tablo 3.8’de verildiği gaz bileşenleri tek tek eklenerek ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Tablo 3.8: Modelleme şartlarında kullanılan gaz karışımları ve başlangıç gaz kompozisyonları.

Gaz Karışımları	CO (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	N ₂ (%)	H ₂ O (%)	H ₂ S (ppm)
CO	19,0	-	-	81,0	-	100
CO ₂	-	11,5	-	88,5	-	100
H ₂	-	-	16,0	84,0	-	100
CO+H ₂	19,0	-	16,0	65,0	-	100
CO ₂ +H ₂	-	11,5	16,0	72,5	-	100
CO+CO ₂	19,0	11,5	-	69,5	-	100
CO+H ₂ O	19,0	-	-	61,0	20,0	100
CO+CO ₂ +H ₂ O	-	11,5	-	68,5	20,0	100
H ₂ +H ₂ O	-	-	16,0	64,0	20,0	100
CO+CO ₂ +H ₂ O	19,0	11,5	-	49,5	20,0	100
CO ₂ +H ₂ +H ₂ O	-	11,5	16,0	52,5	20,0	100
CO+H ₂ +H ₂ O	19,0	-	16,0	45,0	20,0	100
KSSG ^a	19,0	11,5	17,0	52,5	-	100
SSG ^b	19,0	11,5	16,0	33,5	20,0	100
^a Kuru sentetik sentez gazı						
^b Sentetik sentez gazı						

4. BULGULAR

Tez kapsamında üç bölümde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular bu kısımda sunulmuştur. İlk bölümde iki farklı türdeki gazlaştırıcıda biyokütle gazlaştırması sonucu üretilen sentez gazından ZnO adsorpsiyonuyla sülfür giderimi gerçekleştirilmiş ve bu sırada meydana gelen COS oluşumu takip edilmiştir. İlk bölümde elde edilen bulgular göz önünde bulundurularak ikinci bölümde sentez gazındaki sülfürlü bileşiklerin denge şartlarındaki olası dağılımları kullanılan bir termokimyasal modelle hesaplanmıştır. Daha sonrasında ise sentetik sentez gaz karışımları için boş kolon şartlarında kararlı halde deneyler gerçekleştirilerek kararlı hal dağılımı deneysel olarak belirlenmiştir. Son bölümde ise önceki bölümdeki sentez gazı kompozisyonları göz önünde bulundurularak laboratuvar şartlarında sentetik sentez gazı ile sülfür giderme deneyleri yapıp COS oluşumunu etkileyen parametreler ve COS oluşumunun sülfür giderme kapasitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

4.1. Gerçek Sentez Gazı ile Yapılan Sülfür Giderme Testleri

Bu bölümde öncelikle hava üflemeli gazlaştırıcıda üretilen gerçek sentez gazı biri laboratuvar ölçekli diğeri pilot ölçekli iki farklı adsorpsiyon sistemine beslenerek gerçekleştirilen sülfür giderme deneylerinde elde edilen bulgular sunulmuştur. Daha sonra buhar üflemeli gazlaştırıcıda üretilen gerçek sentez gazından sülfür giderimi laboratuvar ölçekli bir adsorpsiyon sisteminde gerçekleştirilerek elde edilen bulgular paylaşılmıştır.

4.1.1. Hava Üflemeli Gazlaştırıcıda Üretilen Sentez Gazından Sülfür Giderimi

Bu bölümde hava üflemeli gazlaştırıcıda üretilen gerçek sentez gazının ZnO yüklü adsorpsiyon kolonlarında sülfür giderimi sırasında elde edilen deneysel sonuçlar gösterilmiştir. Bu deneysel çalışmalar sırasında kullanılan laboratuvar ve pilot ölçekli sistemler paralel işletilmiştir ve sistemlerle alakalı detaylı bilgi materyal ve metot bölümünde (Bölüm 3) verilmiştir. İlerleyen kısımda öncelikle laboratuvar ölçekli

kolondan elde edilen bulgular daha sonrasında ise paralel olarak işletilen pilot ölçekli adsorpsiyon kolonundan elde edilen bulgular sırasıyla paylaşılmıştır.

4.1.1.1 Laboratuvar Ölçekli Adsorpsiyon Sistemiyle Sülfür Giderimi

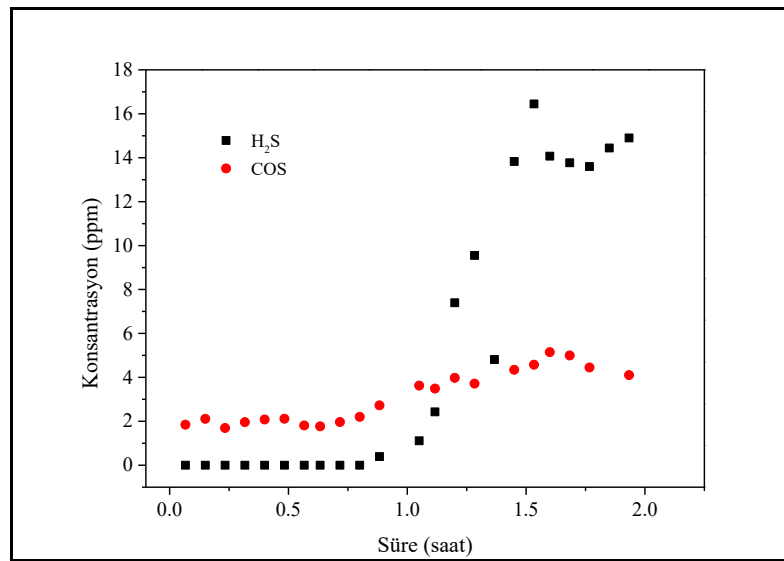
Laboratuvar ölçekli adsorpsiyon sistemine hava üflemeli gazlaştırıcıda üretilen gerçek sentez gazı beslemesiyle yapılan testlerde sülfür giderimi Tablo 4.1’de gösterildiği gibi üç farklı deney şartında takip edilmiştir:

Tablo 4.1: Hava üflemeli gazlaştırıcıda gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli adsorpsiyon sisteminde gerçekleştirilen deney şartları.

Deney No	Sıcaklık (°C)	Debi (l/dak)	Adsorbant miktarı (g)
1	300	0,70	2,5
2	400	0,70-1,0	5
3	350-500	0,34-1,34	2

Gerçekleştirilen birinci deney sonucunda kolon çıkışında takip edilen H₂S ve COS konsantrasyonlarının zamana göre değişimi Şekil 4.1’de verilmiştir. Şekil 4.1’de görüldüğü üzere ilk bir saat boyunca sistemin yüzde yüz H₂S giderimi sağladığı, çıkış konsantrasyonunun 1,5 saatin sonunda giriş konsantrasyonuna eşitlendiği ve dengeye geldiği gözlemlenmiştir. Kolon çıkışındaki COS konsantrasyonu deney sonuna doğru 4-5 ppm seviyesine yükselmiştir. Giriş gazının içindeki ortalama COS konsantrasyonunun 1,3 ppm (Tablo 3.3) olduğu göz önünde bulundurulduğunda, kolon çıkışındaki COS konsantrasyonunun ortalama giriş konsantrasyonunun üstüne çıktığı görülmektedir. Bu durumun başlıca sebebi adsorbant üzerinde tutulan sülfürün CO₂ ve CO ile gerçekleştirdiği olası tepkimeler (Eşitlik (2.2) ve (2.3)) vasıtası ile COS oluşturması ve COS’un ZnO üzerinde tutulmasının oluşum tepkimelerine göre (Eşitlik (2.2) ve (2.3)) göre daha az olmasıdır. Gazlaştırma işlemi sonucunda oluşan gazın sülfür dağılımının zamanla değişmesinden dolayı COS konsantrasyonunun artması da etkili olmuş olabilir. Daha önce yapılan çalışmalarda CO ve CO₂ mevcudiyetinde H₂S’nin ZnO ile tepkimesi sırasında COS oluştuğu görülmüştür [21]. Dolayısı ile bu iki ana sentez gazı bileşeninin dahil olduğu tepkimelerin (Eşitlik (2.2) ve (2.3)) COS oluşumuna sebebiyet vermesi olası görülmektedir. Ortalama H₂S giriş konsantrasyonu 16 ppm kabulü yapılarak sülfür giderme kapasitesi $7,75 \times 10^{-4}$ mg

S/100 mg ZnO olarak hesaplanmıştır. Bu değer 1 numaralı tepkimenin sitokiyometrik olarak gerçekleşmesi sonucu elde edilen teorik sülfür giderme kapasitesi olan 39,3 mg/100 mg ZnO'nun çok altında kalmıştır. Bu duruma sentez gazı içinde bulunan ana gaz bileşenlerinin adsorpsiyona olumsuz etkilerinin yanı sıra adsorpsiyon sırasında gerçekleşen kanallanmaların da sebebiyet verdiği düşünülmektedir. Aynı sistem üzerinde gerçekleştirilen ikinci deneyde, yapılan ön çalışma sonucunda sülfür giderme kapasitesinin beklenenden çok daha düşük olmasından dolayı adsorbant miktarı 2,5 g'dan 5 g'a kolon sıcaklığı da 300°C'den 400°C'ye arttırılmıştır. Bu sayede hem sülfür giderme verimi arttırılmıştır hem de kanallanmaların önüne geçilmiştir.

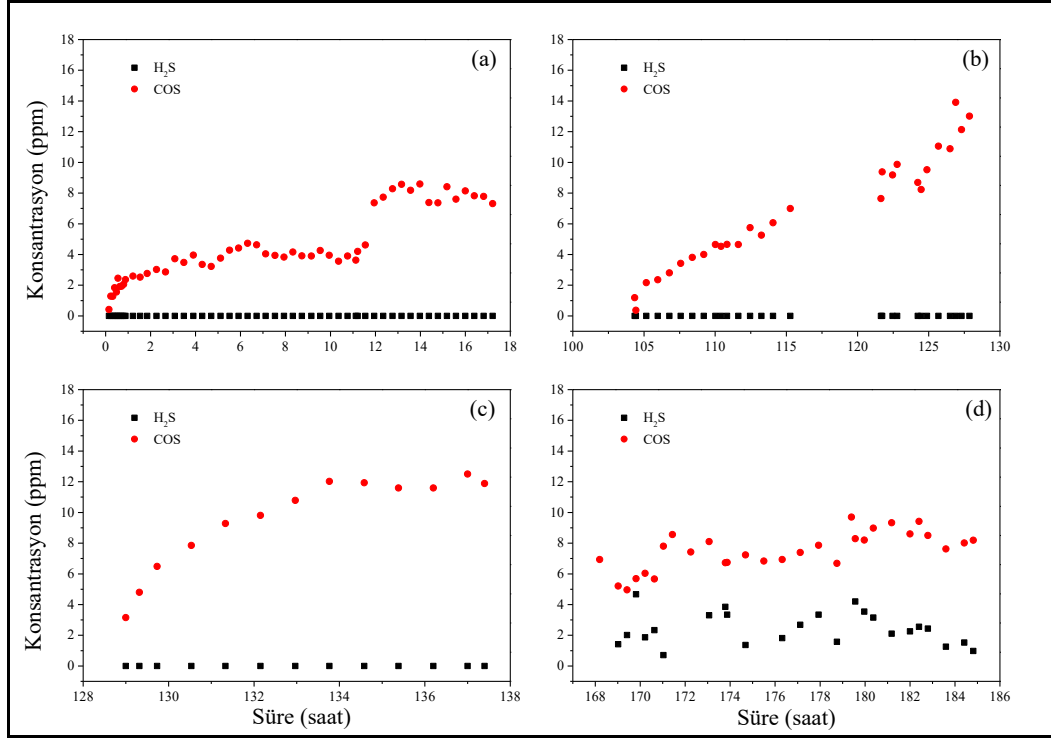


Şekil 4.1: 0,7 l/dak debide gerçek sentez gazıyla 300°C'de 2,5 g adsorbant kullanılarak yapılan laboratuvar ölçekli adsorpsiyon kolonuna ait çıkış konsantrasyonları.

Hava üflemeli gazlaştırmada üretilen gerçek sentez gazı 5 g ZnO doldurulmuş 400°C'deki kolona 190 saat beslenmiş ve deney sırasında takip edilen H₂S ve COS çıkış konsantrasyonları Şekil C1.15'te gösterilmiştir. İzlenen H₂S ve COS çıkış konsantrasyonlarına ait grafik uzun süreli olduğu için daha kısa aralıklara bölünerek Şekil 4.2'de daha detaylı bir şekilde incelenmiştir. İlk 150 saat boyunca 0,75 l/dak debi ile besleme gerçekleşirken 150 saatin sonunda debi artışının sülfür giderimine etkisinin görülmesi amacıyla besleme debisi 1 l/dak'a çıkarılmıştır.

Şekil 4.2 Şekil 4.2 a, b ve c ile gösterilen 0,75 l/dak debide gerçekleştirilen deneyler boyunca yüzde yüz H₂S giderimi gerçekleşmiştir. Ön çalışmadaki gibi COS konsantrasyonları gözlemlenmekle birlikte ön çalışmadaki COS

konsantrasyonlarından daha yüksek konsantrasyonlar ölçülmüştür. Bu durumun sebebi yüzeyde daha fazla tutulan H_2S 'nin CO ve CO_2 ile tepkimeleri (Eşitlik (2.2) ve (2.3)) vasıtasıyla daha fazla miktarda COS oluşumuna sebebiyet vermesidir.



Şekil 4.2: Hava üflemleri gazlaştırıcıda üretilen gerçek sentez gazı ile beslenen $400^{\circ}C$ 'de işletilen 5 g ZnO içeren kolonun çıkışındaki sülfür konsantrasyonlarının zamana göre değişimi a) 0,75 l/dak debide, 0-18 saat arası, b) 0,75 l/dak debide, 104-127 saatleri arası, c) 0,75 l/dak debide, 129-138 saatleri arası ve d) 1 l/dak debide 167-185 saatleri arası.

Daha önce belirtildiği üzere mikro GC ve sentez gazı analizörü farklı noktalarda yapılan ölçümler için kullanılmıştır. Laboratuvar ölçekli adsorpsiyon kolonu için gerekli olan çekiş sentez gazı analizörünün içindeki gaz pompası ile sağlandığı için pilot ölçekli adsorpsiyon kolonu ve gazlaştırıcı çıkış noktasında ölçüm yapılırken laboratuvar ölçekli adsorpsiyon kolonuna gaz beslemesinde kısa süreli kesintiler olmuştur. Bu kesintiler boyunca kolon ısıtmaya devam etmiş, ancak kolona gaz beslenmesi gerçekleşmemiştir.

Şekil 4.2 Şekil 4.2 b ve c'de gösterilen gaz çıkış konsantrasyonları gaz beslemesinin tekrardan başlamasından sonra ölçülen değerlerdir. Görüldüğü üzere diğer noktadaki ölçümler bitip tekrardan laboratuvar ölçekli sisteme besleme gerçekleştikten sonra COS konsantrasyonları düşük seviyeden başlayıp artış eğilimi

göstermiştir. Bunun muhtemel sebebi CO veya CO₂'nin Eşitlik 2.1a 'da oluşan yüzey aktif sülfür türü (ZnS*) ile tepkimeye girmesinden dolayı olabilir. ZnS*'nin ısıtma süresince beklerken ZnS'ye dönüşmesi (Eşitlik 2.1b) tepkenlere (CO ve CO₂) karşı daha etken olma özelliğini yitirmesine sebep olmuş olabilir. Böylece daha kararlı haldeki ZnS'den sülfürün koparılmasının daha zor olması COS oluşumunu azaltmış olabilir. Tekrardan gaz beslemesi başladığında sülfür adsorplanarak yüzeyde ZnS* olarak birikmeye başlamaktadır. Bu sırada eş zamanlı olarak ZnS*'nin CO ve/veya CO₂ ile tepkimeye girip COS oluşturduğu tahmin edilmektedir. Çıkıştaki COS konsantrasyonunun düşük başlamasının başka bir nedeni de ısıtma işlemi boyunca daha önceden yüzeyde adsorplanmış olan sülfürün desorbe olması ve yüzeyde sülfür konsantrasyonunun azalması olabilir. Bu durumun sonucunda yüzeydeki sülfür desorbe olduğu için CO veya CO₂ ile tepkimeye girmesi engellenmiş olur ve dolayısı ile gaz beslemesi başlangıcında COS oluşumunu gerçekleştirmemiştir.

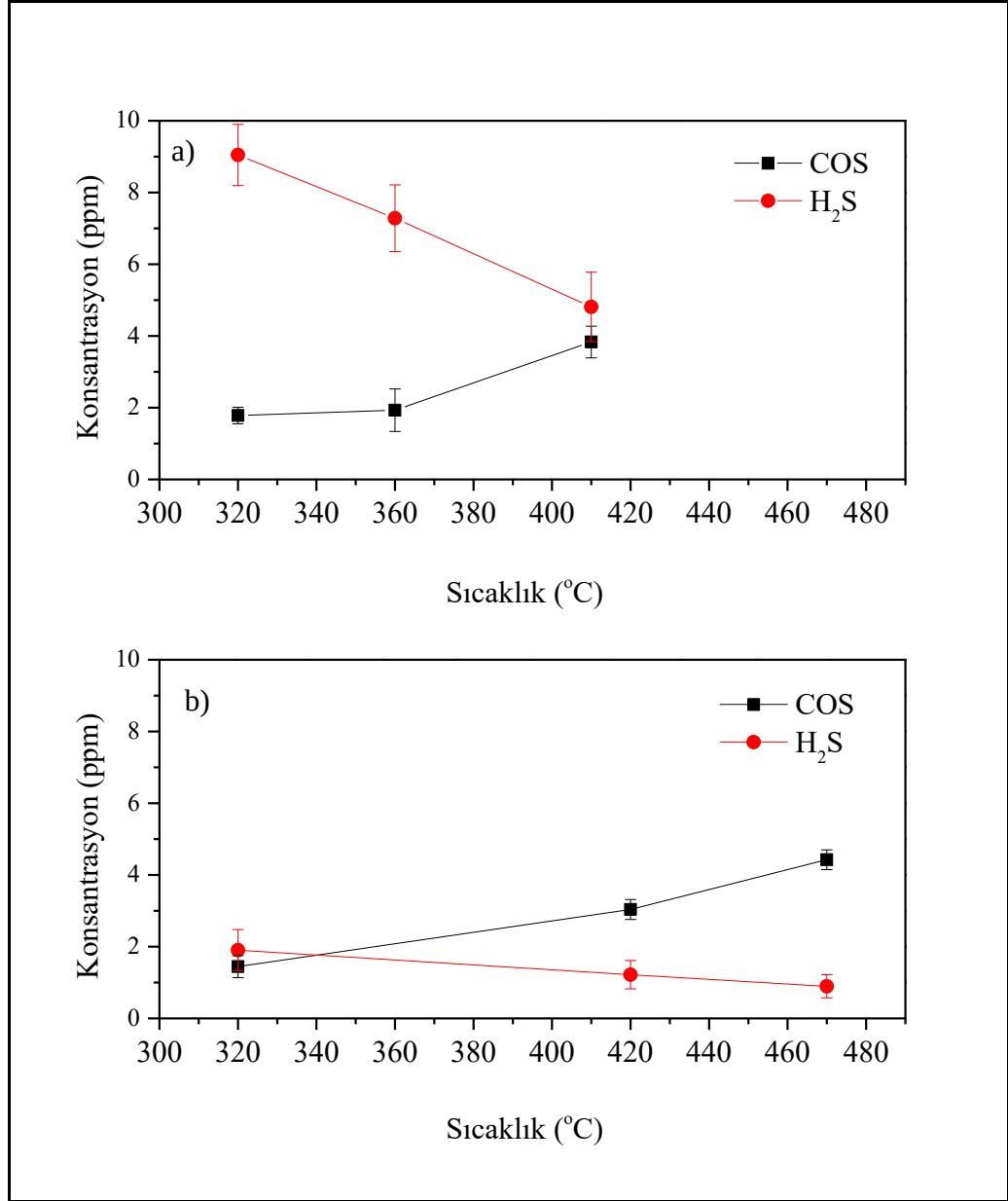
Şekil 4.2Şekil 4.2 b'de görülen 115-121.saatleri arasındaki kısımda kolona gaz beslemesi devam etmiştir fakat mikro GC'de ölçüm gerçekleşmemiştir. Ölçüm başladıktan sonra COS konsantrasyonlarının artış eğilimi devam ettiği görülmüştür. Şekil 4.2 a, b ve c'de kolon çıkışındaki COS konsantrasyonlarına bakıldığında geçen süre arttıkça aynı süre sonunda oluşan COS çıkış konsantrasyonunun arttığı görülmüştür. Bunun sebebinin ise adsorbant yüzeyi üzerinde sülfür birikmesinden dolayı daha fazla COS oluşumuna sebebiyet vermesidir.

Deneyin 166. saatinden sonra besleme debisi 0,75'ten 1 l/dak' ya artırılması sonrasında çıkışta H₂S konsantrasyonu tespit edilmeye başlanmıştır ve elde edilen çıkış konsantrasyonları Şekil 4.2d'de gösterilmiştir. Şekil 4.2d'de çıkıştaki H₂S konsantrasyonunu artarken COS konsantrasyonunun düştüğü görülmektedir. Bunun sebebi ise gazın kalış süresi azaldığı için H₂S gideriminin azalması ve daha az tutulan sülfürün yüzeyde CO ve CO₂ ile tepkimeye girip daha az COS oluşturması olabilir. COS oluşumu H₂S giderimine bağlı olduğu için ve yüksek SBGH değerlerinde H₂S giderimi azalacağı için Şekil 4.2d'deki COS ortalama konsantrasyonlarının Şekil 4.2a ve c'ye göre daha düşük olması beklenmektedir. Beklenen durum gözlemlenmiştir. Bu durum oluşan COS'un sentez gazı içindeki gazların homojen tepkimelerinden ziyade ZnS (veya ZnS*) yüzeyindeki sülfürle heterojen tepkimeleri vasıtasıyla oluştuğunu kanıtlar niteliktedir.

Yapılan 3. deneyde farklı sıcaklık ve gaz debilerinin sülfür giderimi üzerindeki etkisinin anlık izlenmesi amacıyla daha düşük miktarda (2 g) ZnO kullanılmıştır ve

elde edilen ham veriler Şekil C1.16 ve Şekil C1.17’de verilmiştir. Sıcaklıkla çıkış konsantrasyonunun dengeye geldiği son 5 verinin ortalaması ve standart sapma değeri kullanılarak ortalama çıkış konsantrasyonu hesaplanıp

Şekil 4.3Şekil 4.3’te gösterilmiştir. Bu deneyde hesaplanan denge konsantrasyonları deney şartlarına bağlı olmakla birlikte, sıcaklık ve debinin değişimi hakkında bilgi vermesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. 0,34 l/dak ile yapılan deneyler 1,34 l/dak için yapılan deneylerden yaklaşık bir gün sonra kolonun içindeki adsorbant değiştirilmeden yapılmıştır ve bu süre zarfında kolona besleme devam edildiği için sülfür bakımından daha fazla kirlenmiş adsorbant ile gerçekleştirilmiştir. Hem H_2S ’in hem de COS ’in ZnO ile adsorpsiyon tepkimesi ekzotermik olmasına karşın sıcaklık artarken COS konsantrasyonu artış eğilimindeyken H_2S konsantrasyonu azalmaktadır. Bunun sebebinin H_2S adsorpsiyonunun sıcaklık arttığında kimyasal tepkime hızının artışından dolayı artması olduğu düşünülmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda H_2S ’in ZnO ile adsorpsiyonunun sıcaklıkla arttığı başka yazarlar tarafında da gözlemlenmiştir [26]. COS konsantrasyonlarının artmasının sebebi daha fazla H_2S tutulmasına bağlı olarak yüzeydeki ZnS^* ’in artması neticesinde CO ve CO_2 ’in tepkimeye girip COS oluşturması olabilir. Daha düşük debi (0.34 L/dak) kullanıldığı durumda ise hem H_2S hem de COS için daha düşük denge konsantrasyonları elde edilmiştir. Bunun sebebi ise kalış süresinin artmasından dolayı tepkenlerin tepkimeye girmek için daha fazla sürelerinin olmasıdır. Bu durum daha yüksek adsorbant miktarlarında (veya düşük SBGH değerlerinde) işletilen adsorpsiyon kolonlarında hem COS hem de H_2S ’in eş zamanlı olarak tutulabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.3: 2 g ZnO ile farklı debi ve sıcaklıklarda elde edilen H₂S ve COS için kararlı hal konsantrasyonları a) 1,34 l/dak , b) 0,34 l/dak.

4.1.1.2 Pilot Ölçekli Adsorpsiyon Sistemiyle Sülfür Giderimi

Hava üflemleri gazlaştırıcıda üretilen sentez gazı Şekil 3.2’de gösterildiği üzere 2 paralel hat üzerinden çekilerek adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Pilot ölçekli adsorpsiyon kolonuna beslenen gaz sonraki adımda katı oksit yakıt hücresine (KOYH) besleneceği için adsorpsiyon kolonu çıkışındaki sülfür konsantrasyonunun en aza indirilmesi amacıyla yüksek miktarlarda ZnO (300 g) içeren 350 C’deki pilot ölçekli kolona 1 l/dak debi ile beslenmiştir. Ölçülen giriş ve çıkış gaz konsantrasyonlarına ait

değerler Tablo 4.2’de gösterilmiştir. H₂S özellikle metallerle karşı oldukça reaktif bir gaz olduğu için hat boyunca yüzeylerde tutunmaktadır. Bu sebeple ile giriş noktasında yapılan ölçümlerde H₂S ve COS için bütün ölçümler değil, H₂S ve COS konsantrasyonlarının dengelendiği ölçümler baz alınarak ortalama değer hesaplanmıştır. Sülfürlü bileşikler için giriş konsantrasyonları oldukça düşük olmakla birlikte yüksek miktarlarda ZnO kullanılması sonucunda kolon çıkışında H₂S ve COS konsantrasyonu tespit edilmemiştir. Önceki bölümde (Bknz. Şekil 4.3) besleme debisinin 1,34 ten 0,34 l/dak değerine getirilmesi sonucunda (debideki değişim SBGH değerini 47,500’saat⁻¹’den 12000 saat⁻¹’e düşürmüştür) çıkıştaki H₂S ve COS konsantrasyonlarının kısmen azaldığı gözlemlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda da düşük SBGH değerlerinde daha yüksek sülfür giderim kapasitesi elde edildiği görülmüştür [10]. Pilot ölçekli kolona yüksek miktarda (300 g) ZnO doldurulması ve 1 l/dak debide gaz beslenmesi sonucunda (SBGH değeri 240 saat⁻¹ değerine düşmüştür) 350°C’de eş zamanlı olarak hem COS hem de H₂S’in giderilmesinin mümkün olduğu gösterilmiştir. Fakat bu düşük SBGH değeri endüstriyel ölçekte uygulanabilecek seviyede olmadığından gerçek değerler ile karşılaştırılabilir değildir. Bu sebeple sentetik sentez gazıyla yapılan deneylerde daha yüksek SBGH değerlerinde çalışılmıştır.

Tablo 4.2: Gerçek sentez gazı ile yapılan pilot ölçekli adsorpsiyon kolonu giriş ve çıkış konsantrasyonları.

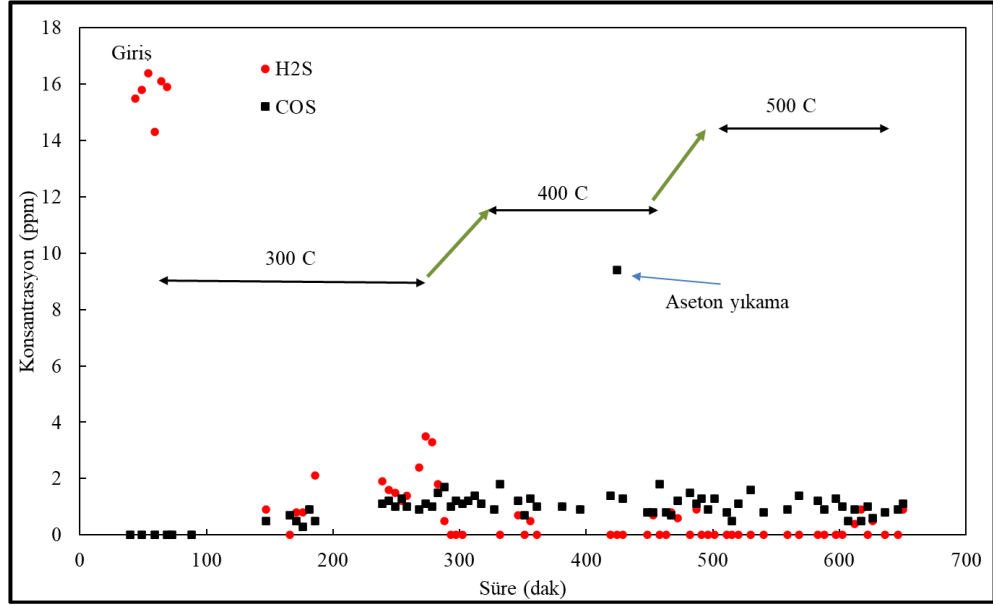
		H ₂ [%]	N ₂ [%]	CH ₄ [%]	CO [%]	CO ₂ [%]	H ₂ S (ppm)	COS (ppm)
Giriş	Ortalama	17,1	47,2	1,3	22,4	10,6	15,9*	1,3*
	Std Sap. ^a	1,0	1,3	0,3	1,7	1,3	5,0	0,4
Çıkış	Ortalama	17,4	48,3	1,1	22,0	10,8	t.e.	t.e.
	Std Sap. ^a	1,8	2,9	0,4	1,3	0,5	t.e.	t.e.
* Ölçüm boyunca dengeye geldiği konsantrasyonlar dikkate alınmıştır. t.e.: tespit edilemedi.								

4.1.2. Buhar Üflemleri Gazlaştırıcıda Üretilen Sentez Gazından Sülfür Giderimi

Bu bölümde yakıt olarak odun peleti kullanılan buhar üflemleri gazlaştırıcıda üretilen sentez gazının içinde bulunan suyun farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon işlemine etkisinin araştırılması için deneyler gerçekleştirilmiştir. Öncelikle gazlaştırıcıdan çıkan sentez gazı gaz yıkama şişelerinden geçirilerek su ve katranın gazdan ayrılması sağlandıktan sonra “kuru” sentez gazının adsorpsiyon kolonuna beslenmesi gerçekleştirilmiştir. Sonraki adımda ise oluşan sentez gazı direkt olarak laboratuvar ölçekli kolona beslenmiştir. Gerçek sentez gazının içindeki ana bileşenlere ait ortalama gaz konsantrasyonları Tablo 3.6’da gösterilmiştir.

Kuru sentez gazına ait H_2S ve COS için adsorpsiyon kolonu giriş ve çıkış konsantrasyonları Şekil 4.4’te gösterilmiştir. Görüldüğü üzere giriş H_2S konsantrasyonu yaklaşık 16 ppm olmakla birlikte COS konsantrasyonu ölçülebilen limitin altındadır. Buna karşın her sıcaklık için kolon çıkışında H_2S konsantrasyonu düşerken COS konsantrasyonunun olduğu görülmektedir. Hava üflemleri gazlaştırıcıda gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli adsorpsiyon sisteminde gözlemlenen COS oluşumu bu deneylerde de gözlemlenmiştir. Fakat artış eğilimi görülmemiştir. Ayrıca 424. dakikadaki gaz yıkama şişelerinin içinde biriken katranın gaz kanallarını tıkamasını engellemek için asetonla yapılan müdahale sonucunda COS konsantrasyonunun 9 ppm civarına çıktığı görülmüştür. Bunun sebebinin katranın içinde bulunan sülfürlü bileşiklerin asetonla çözüldükten sonra kolondan geçmesinden dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir.

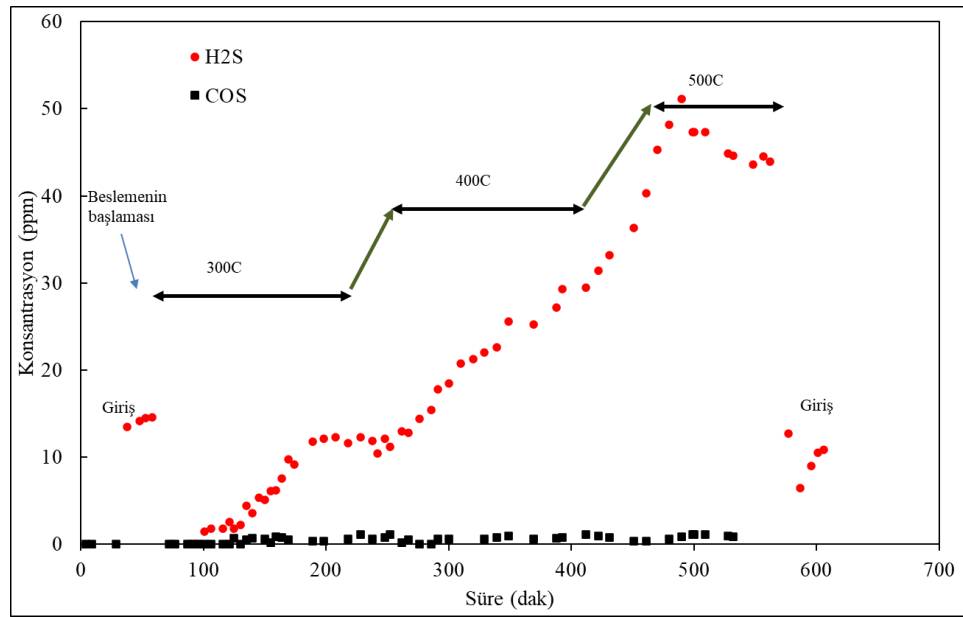
Deney sırasında gaz yıkama şişeleri vasıtası ile kurutma işlemi gerçekleştirilmesine rağmen yine de bir miktar katranın kolona kaçtığı ve kolon çıkışında yoğunlaştığı deney sonucunda yapılan görsel muayenede gözlemlenmiştir (bkz Şekil C1.18).



Şekil 4.4: Buhar üflemeli gazlaştırmacıda üretilen “kuru” sentez gazı ile 0,75 l/dak (SBGH 20.500 saat⁻¹) debide beslenen 2 g ZnO doldurulmuş laboratuvar ölçekli adsorpsiyon kolonu ile yapılan adsorpsiyon deneyinde H₂S ve COS konsantrasyonlarının kolon sıcaklığına ve zamana bağlı olarak değişimi.

Su buharı içeren sentez gazıyla yapılan deney süresince ölçülen gaz konsantrasyonlarının zamana göre değişimi Şekil 4.5’te verilmiştir. Şekilde görüleceği üzere 300°C’de yapılan deney şartlarında 100 dakika beslemeden sonra kolon çıkışındaki H₂S konsantrasyonu yaklaşık olarak giriş konsantrasyon olan 16 ppm’e kadar yükselmiştir. Buna karşın sıcaklığın 400°C’ye arttırılmasından sonra kolondan çıkan H₂S konsantrasyonu artmış ve giriş konsantrasyonunun üstünde çıkmaya başlamıştır. 500°C’ye gelindiğinde ise giriş konsantrasyonunun yaklaşık 3 katı olan 50 ppm H₂S konsantrasyonu gözlemlenmiştir. Kolon sıcaklığı 500°C’de sabitlendikten sonra çıkış konsantrasyonu düşüş eğilimine girmiştir fakat 562.dakikadan sonra besleme sonlandırıldığı için bu düşüşün nereye kadar gideceği belirlenememiştir. Azalış gözlemlenmekle birlikte kolon çıkışında hala giriş konsantrasyonunun üstünde H₂S konsantrasyonu gözlemlenmiştir. Bölüm 4.1.1.1’de gözlemlenen sıcaklık artış eğiliminin aksine kolon sıcaklığı sıcaklık arttıkça çıkış konsantrasyonu da artma eğilimine girmiştir. Bunun muhtemel sebebinin katranın içinde bulunan sülfürlü bileşiklerin ZnO üzerinde parçalanarak H₂S’e dönüşmesi olduğu düşünülmektedir. Katran içinde bulunan sülfürlü bileşiklerin konsantrasyonlarının toplam sülfüre oranla düşük olduğu bilinmektedir. Daha önce aynı gazlaştırmacıda yapılan çalışmada sentez gazının içindeki organik sülfür miktarı

tiyofen ve benzotiyofen için ölçülmüştür ve oldukça düşük ($<0,9$ ppm) [79] olduğu belirtilmiştir. Sentez gazının içinde bulunan organik sülfürün H_2S 'e dönüştürülmesi için ham sentez gazı Co-Mo doldurulmuş kolondan geçirilerek hidro desülfürizasyon adımı uygulanmıştır [79]. Bu adım sonunda organik sülfürün H_2S 'e dönüştürülmesi amaçlanmıştır ve gazlaştırıcıdan çıkan gazın H_2S konsantrasyonundan (≈ 17 ppm) daha yüksek H_2S konsantrasyonlarının (≈ 25 ppm) elde edildiği görülmüştür [79]. $300^\circ C$ 'de katalizörün katalitik aktivite göstermediği sıcaklık arttıkça katalitik etkinin de arttığı gözlemlenmiştir [79]. Bu bulgulardan hareketle yüksek sıcaklıktaki ZnO H_2 ve H_2O mevcudiyetinde hidro desülfürizasyon tepkimeleri için katalitik etki yapmış olabileceği tahmin edilmektedir. Eşitlik (2.1)'de de H_2O 'nun adsorpsiyonu azaltıcı etkisi bulunmasından dolayı H_2S adsorpsiyonu azalmıştır. Ayrıca COS oluşumu da Eşitlik (2.2)'deki tepkimenin H_2S oluşumu yönünde hareket etmesi sebebiyle baskılanmıştır.



Şekil 4.5: Buhar üflemeli gazlaştırıcıda üretilen “ıslak” sentez gazı ile 0,75 l/dak (SBGH 20.500 saat⁻¹) debide beslenen 2 g ZnO doldurulan laboratuvar ölçekli adsorpsiyon kolonu ile yapılan adsorpsiyon deneyinde H_2S ve COS konsantrasyonlarının kolon sıcaklığına ve zamana bağlı olarak değişimi.

Bu deney düzeneği için sülfürlü bileşimlerin adsorpsiyonuna katran ve suyun etkisinin ayrı ayrı bakılması önem arz etmektedir fakat su buharının yoğunlaşması sırasında katran da yoğunlaştığı için katran ve suyun birbirinden bağımsız tekil etkisi gözlemlenememiştir. Bir sonraki çalışmalarda bu etkinin araştırılması faydalı olabilir.

4.2. Sentetik Sentez Gazındaki Denge Şartlarının Modellenmesi ve Deney Şartlarıyla Karşılaştırılması

Bu bölümde hem bölüm 4.1’de görülen COS oluşumunun anlaşılması hem de laboratuvar şartlarında sentetik sentez gazı ile yapılacak çalışmalar öncesinde olası COS ve H₂S dağılımının tahmin edilmesi için termokimyasal denge hesaplaması yapılarak boş kolondaki denge hali için modelleme çalışması yapılmıştır. Daha sonrasında ise modelleme sonuçları ile karşılaştırılması amacıyla boş kolona sentetik sentez gazı beslenerek kolon şartlarındaki kararlı haldeki H₂S ve COS dağılımı incelenmiştir.

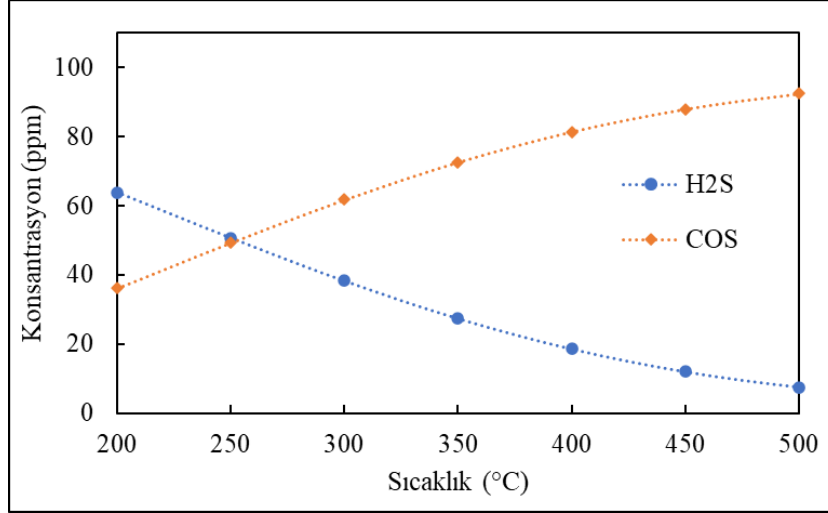
4.2.1. Sentez Gazındaki Bileşenlerin Denge Şartlarındaki Modelleme Çalışması

Factsage programı kullanılarak denge durumundaki H₂S ve COS konsantrasyonları hesaplanacak gaz karışımları Tablo 4.3’da verilmiştir. Her bir gazın etkisini belirlemek için adım adım sentetik sentez gazı oluşturulmuştur. Girişteki sülfürlü gaz konsantrasyonu (H₂S) 100 ppm olarak seçildiği için modelleme sonunda hesaplanan konsantrasyonlar aynı zamanda sülfürlü gazın yüzdesel dağılımı olarak göz önünde bulundurulmuştur.

Tablo 4.3: Modelleme şartlarında kullanılan gaz karışımları ve başlangıç gaz kompozisyonları.

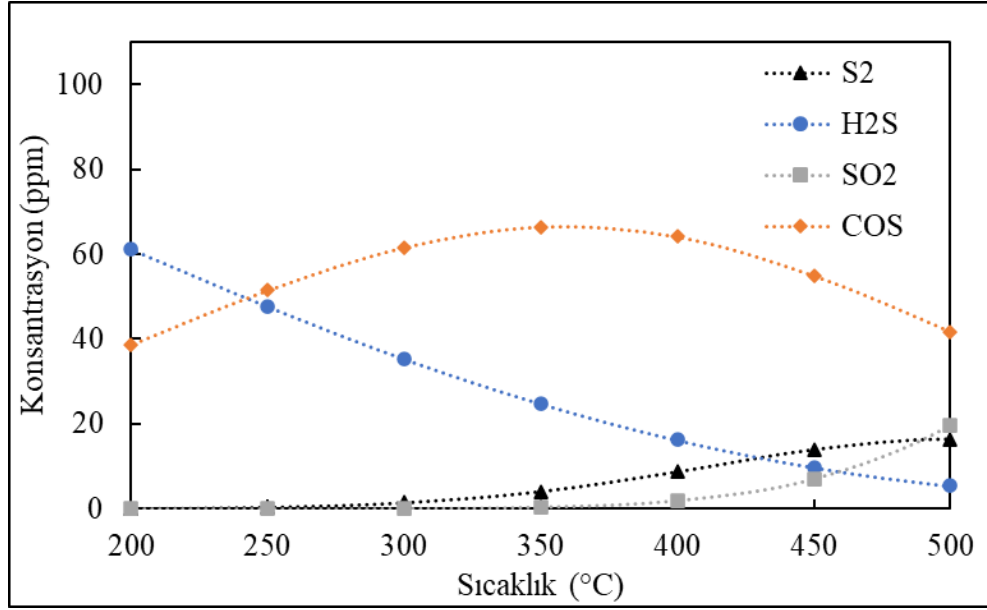
Gaz Karışımları	CO (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	N ₂ (%)	H ₂ O (%)	H ₂ S (ppm)
CO+H ₂ S	19	-	-	81	-	100
CO ₂ +H ₂ S	-	11,5	-	88,5	-	100
H ₂ +H ₂ S	-	-	16	84	-	100
CO+H ₂ +H ₂ S	19	-	16	65	-	100
CO ₂ +H ₂ +H ₂ S	-	11,5	16	72,5	-	100
CO+CO ₂ +H ₂ S	19	11,5	-	69,5	-	100
CO+H ₂ O+H ₂ S	19	-	-	61	20	100
CO+CO ₂ +H ₂ O+H ₂ S	-	11,5	-	68,5	20	100
H ₂ +H ₂ O+H ₂ S	-	-	16	64	20	100
CO+CO ₂ +H ₂ O+H ₂ S	19	11,5	-	49,5	20	100
CO ₂ +H ₂ +H ₂ O+H ₂ S	-	11,5	16	52,5	20	100
CO+H ₂ +H ₂ O+H ₂ S	19	-	16	45	20	100
KSSG	19	11,5	17	52,5	-	100
SSG	19	11,5	16	33,5	20	100

H₂ ve H₂O eklendikten sonraki gaz karışımları için sülfürlü gaz dağılımı birbirine çok benzer olduğu için H₂ veya H₂O ihtiva eden gaz karışımlarına ait grafikler tek bir grafikte gösterilmiştir. %19 CO ve 100 ppm H₂S içeren ikili gaz karışımının farklı sıcaklıklardaki sülfür dağılımının hesaplanması için gerçekleştirilen hesaplama sonrasındaki model çıktıları Şekil 4.6’da verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere 200°C’de COS-H₂S 36-64 ppm olarak dağılmakla birlikte sıcaklığın arttırılıp 500°C’ye çıkarılmasından sonra 92-8 ppm olarak hesaplanmıştır. COS’un denge konsantrasyonları sıcaklık arttıkça artmakta, H₂S’nin ise azalmaktadır.



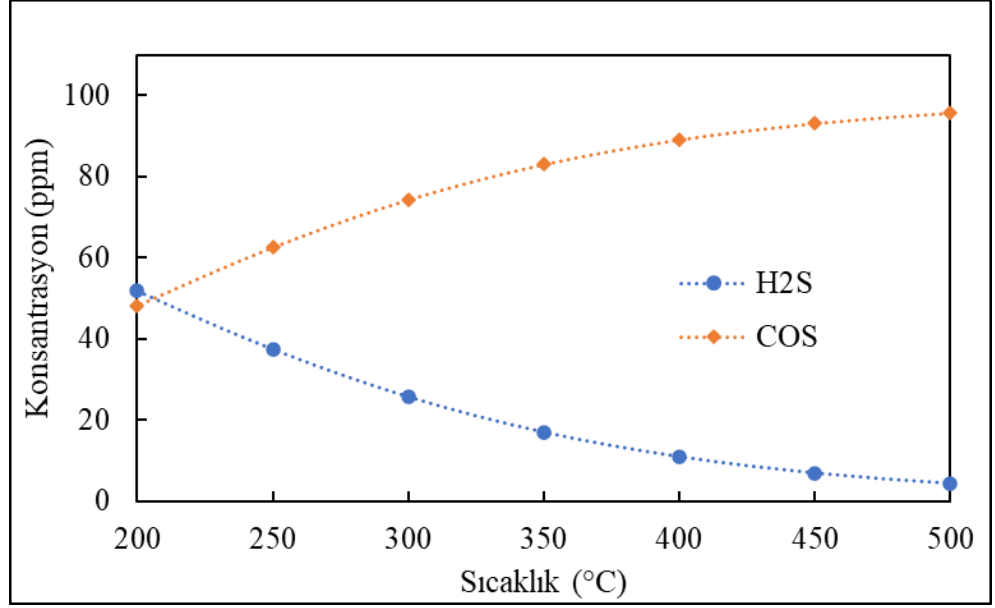
Şekil 4.6: %19 CO, %81N₂ ve 100 ppm H₂S gaz konsantrasyonuna sahip gaz karışımı için Factsage program ile hesaplanan denge şartlarındaki sülfürlü bileşiklerin sıcaklığa göre dağılımı.

Benzer şekilde %11,5 CO₂ 100 ppm H₂S ikili gaz karışımının farklı sıcaklıklardaki sülfür dağılımı hesaplanmıştır ve elde edilen model çıktıları Şekil 4.7’de verilmiştir. Şekil 4.7’de görüldüğü üzere 200°C’deki sülfür dağılımı 61 ppm H₂S, 38 ppm COS iken sıcaklık arttıkça H₂S konsantrasyonları azalırken COS konsantrasyonları 350°C’de 66 ppm’e kadar yükselip baskın tür olmaya devam ederek azalmıştır. Şekil 4.6’daki şartlarda gözlemlenmemiş olan S₂ ve SO₂ ise CO₂ varlığında sırasıyla 300 ve 400°C’den sonra görülmüştür. 500°C’ye gelindiğinde ise H₂S, COS, S₂ ve SO₂ konsantrasyonları sırasıyla 6, 42, 17, ve 20 ppm olarak görülmüştür.



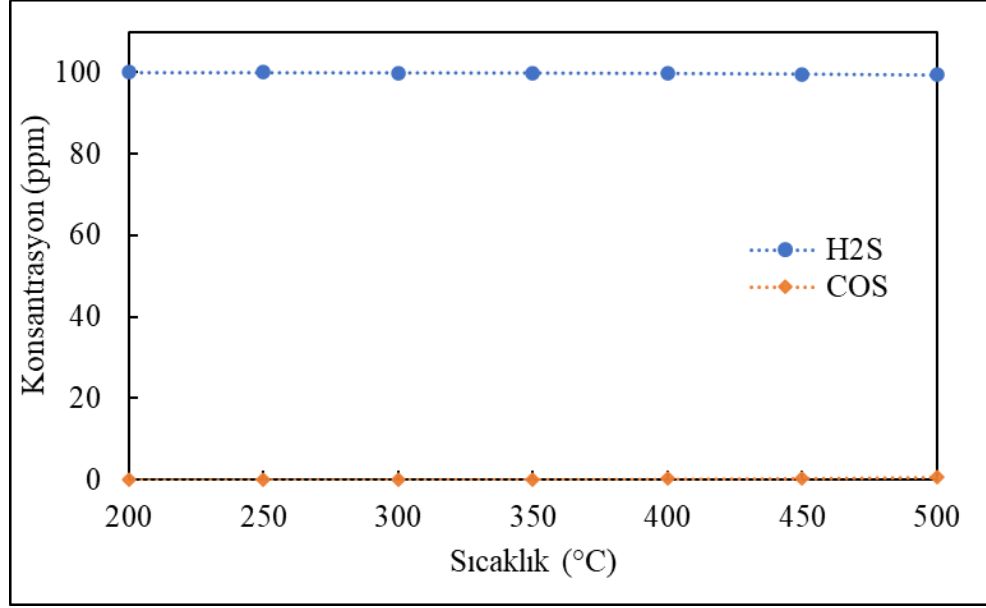
Şekil 4.7: %11.5 CO₂, %88.5 N₂ 100 ppm H₂S gaz konsantrasyonuna sahip gaz karışımı için Factsage program ile hesaplanan denge şartlarındaki sülfürlü bileşiklerin sıcaklığa göre dağılımı.

Bir sonraki adımda %19 CO, %11,5 CO₂, %69,5 N₂ ve 100 ppm H₂S karışımı için hesaplama yapılmıştır ve Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Model sonucuna bakıldığında Şekil 4.6’daki gibi yüksek sıcaklıklarda COS konsantrasyonlarının baskın olduğu görülmektedir. 200°C’de COS-H₂S konsantrasyon dağılımı 48-52 ppm olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık artışı ile COS’un arttığı H₂S’in ise azaldığı görülmüştür, 500°C’ye gelindiğinde COS-H₂S dağılımı 95-5 ppm olarak hesaplanmıştır.

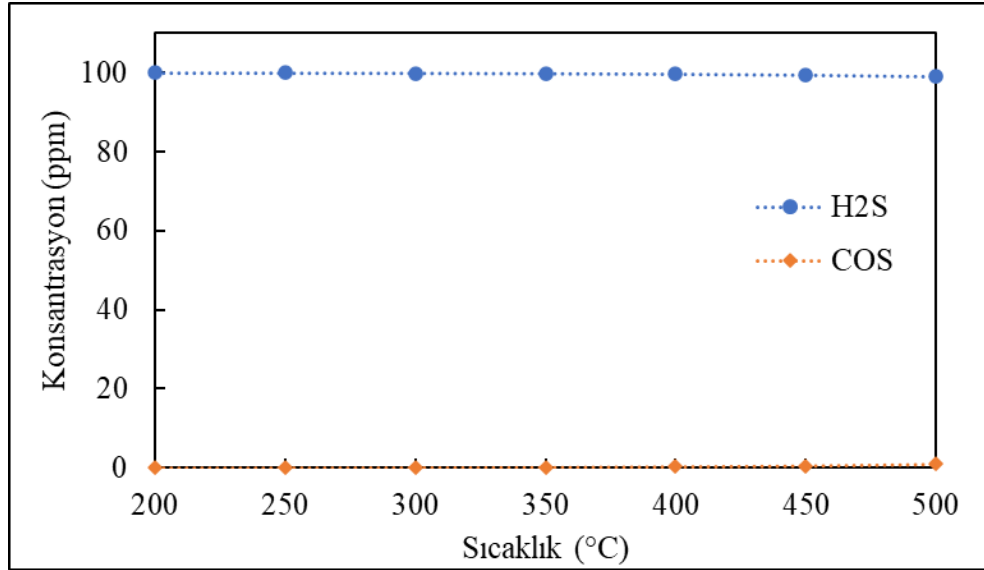


Şekil 4.8: %19 CO %11.5 CO₂, %69.5 N₂ ve 100 ppm H₂S gaz konsantrasyonuna sahip gaz karışımı için Factsage program ile hesaplanan denge şartlarındaki sülfürlü bileşiklerin sıcaklığa göre dağılımı.

Hesaplamayı bir adım daha ileri götürüp CO+H₂+H₂S (%19 CO, %16 H₂, %65 N₂ ve 100 ppm H₂S) ve CO+H₂O+H₂S (%19 CO, %20 H₂O, %61 N₂ ve 100 ppm H₂S) gaz karışımları için denge durumu hesabı yapıp model çıktıları Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Bu iki durum için de 200-500°C arasında H₂S'in baskın tür olduğu görülmektedir. Gaz karışımlarında H₂ veya H₂O' nun bulunması durumunda Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'deki gibi H₂S'in baskın tür olmasından dolayı tablodaki diğer karışımlar için grafikler gösterilmemiştir. Sonuç olarak laboratuvar şartlarında hazırlanan sentetik sentez gazı karışımları (KSSG ve SSG) için yapılan hesaplamalarda denge şartlarında toplam sülfürün büyük oranda (%99.9) H₂S olarak bulunacağı hesaplanmıştır.



Şekil 4.9: %19 CO, %16 H₂, %65 N₂ 100 ppm H₂S gaz konsantrasyonuna sahip gaz karışımı için Factsage program ile hesaplanan denge şartlarındaki sülfürlü bileşiklerin sıcaklığa göre dağılımı.

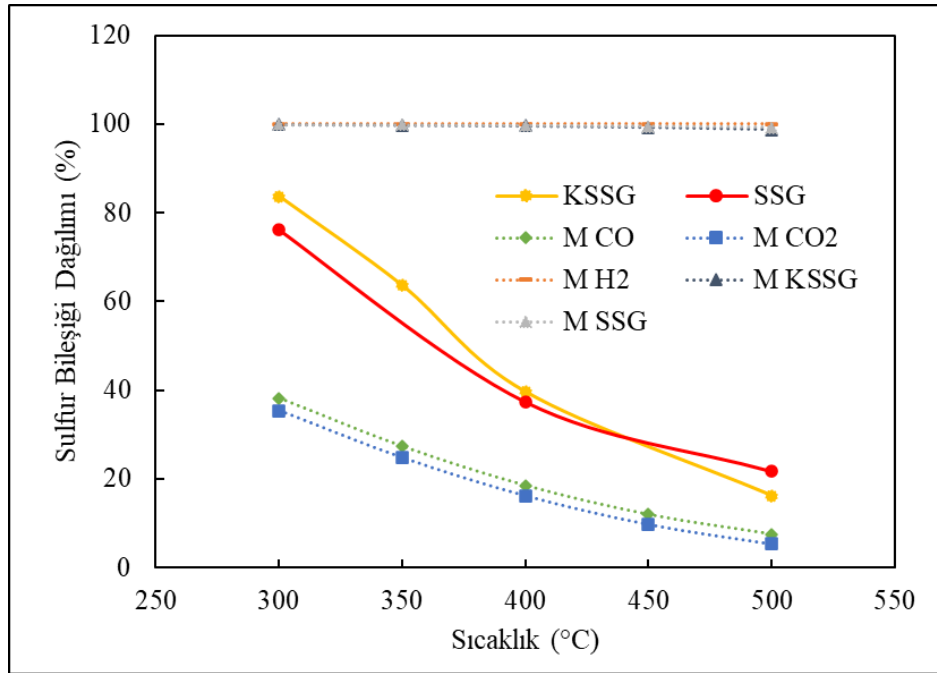


Şekil 4.10: %19 CO, %20 H₂O, %61 N₂ ve 100 ppm H₂S gaz konsantrasyonuna sahip gaz karışımı için Factsage program ile hesaplanan denge şartlarındaki sülfürlü bileşiklerin sıcaklığa göre dağılımı.

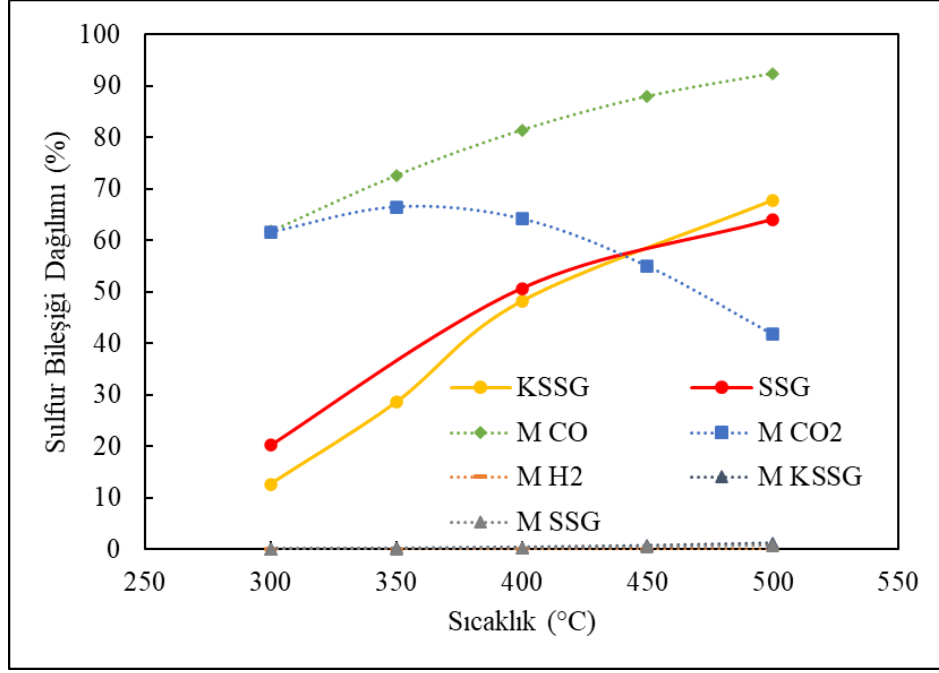
4.2.2. Sentetik Sentez Gazı Şartlarındaki Kararlı Hal Konsantrasyonlarının Deneysel Olarak Belirlenmesi ve Teorik Denge Konsantrasyonları ile Karşılaştırılması

Bölüm 4.2.1’de yapılan hesaplamalar denge şartlarına göre yapılmıştır. Fakat kullanılan gaz karışımının kolonun içinden geçişi sırasındaki kararlı hal konsantrasyonlarının bilinmesi gerekmektedir. Bu sebeple sentetik sentez gazı kompozisyonları (KSSG ve SSG) oluşturulup kolonun içinden farklı sıcaklıklarda geçirilip kararlı haldeki H_2S ve COS konsantrasyonları ölçülüp dağılımları hesaplanmıştır. Böylece kararlı hal ile denge hali arasındaki farkın anlaşılması amaçlanmıştır.

Laboratuvar ölçekli boş kolonda KSSG ve SSG gazları ile yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar ve farklı gaz karışımları için elde edilen model çıktılarına ait H_2S ve COS dağılımları sırası ile Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de gösterilmiştir.



Şekil 4.11: H_2S için elde edilen deneysel kararlı hal konsantrasyonlarının modelde elde edilen verilerle karşılaştırılması.



Şekil 4.12: COS için elde edilen deneysel kararlı hal konsantrasyonlarının modelde elde edilen verilerle karşılaştırılması.

Şekil 4.11’de görüldüğü üzere H₂S dağılımı KSSG ve SSG gazları için birine yakın değerler olmakla birlikte iki gaz karışımı için de sıcaklık arttıkça azalma eğilimindedir. Benzer şekilde Şekil 4.12’de görüldüğü üzere COS dağılımı da tam tersi şekilde sıcaklığın artması ile artış eğilimindedir. Tablo 4.3’te verilen gaz karışımlarına ait denge şartları için modelleme sonucu elde edilen veriler Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de M ile kodlanarak gösterilmiştir. Modellenen gaz kompozisyonlarının davranışı içinde H₂ veya H₂O içeren gaz karışımlarının (H₂, H₂O, KSSG, SSG) olduğu grup ve diğerleri (CO ve CO₂) olmak üzere 2 şekilde kümelenmiştir. İlk grup için sülfürün tamamına yakını H₂S olarak bulunmaktadır ve sıcaklığa bağlı herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir. İkinci grup için baskın tür 300°C’de COS’tur. COS dağılımı CO ve CO₂’li gaz karışımı için farklılık göstermiştir. CO’li gaz karışımı için sıcaklığın artması ile COS yüzdesi artmıştır ve daha baskın hale gelmiştir. CO₂’li gaz karışımı için COS yüzdesi 300°C’den 350°C’ye kadar artmıştır ve 350°C’den sonra ise azalışa geçmiştir. Fakat COS 500°C’de H₂S’e göre hala baskın tür olarak kalmıştır. SSG ve KSSG karışımları için yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar iki grubun arasında kalmıştır. Sentetik sentez gazına ait H₂S yüzdesinin sıcaklıkla değişim eğilimi ve ikinci gruba (CO₂ ve CO’li ikili gaz karışımları) ait modelin sıcaklıkla değişim eğilimi ile benzerdir. Benzer şekilde sentetik sentez gazına ait COS’in yüzdesinin sıcaklıkla

değişim trendi CO'lu gaz karışımının sıcaklıkla COS oluşturma eğilimi ile benzerdir. Dolayısı ile sentetik sentez gazının boş kolon içerisinde geçişi sırasındaki sülfür dağılımı davranışı daha çok CO ikili gaz karışımı için oluşan denge şartlarına daha yakındır yorumu yapılabilir.

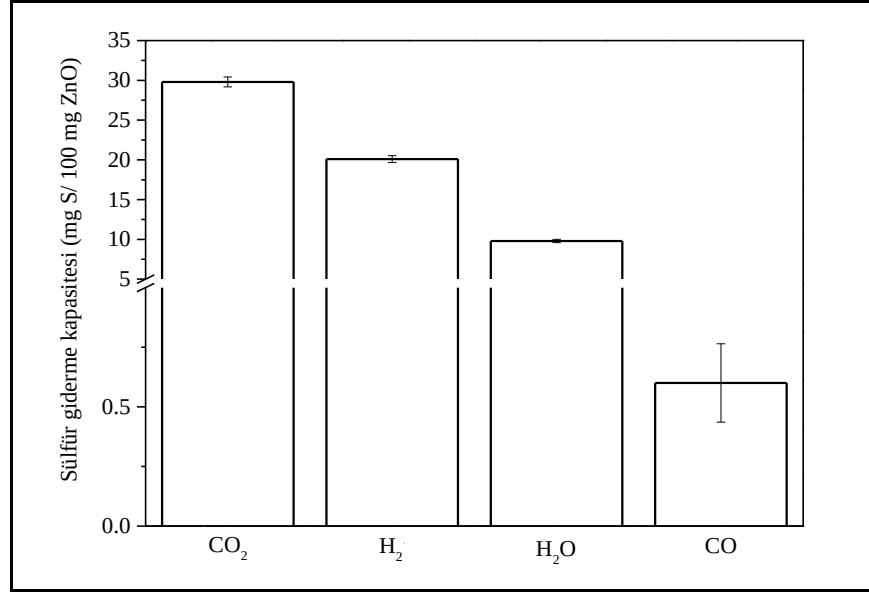
4.3. Laboratuvar Ölçekli Adsorpsiyon Sisteminde Sentetik Sentez Gazından H₂S Gideriminde COS Oluşumunun ve Sülfür Giderme Kapasitesinin İncelenmesi

Sülfür giderimine etki eden parametrelerin incelenmesi ve 4.1.1. bölümde gözlemlenen COS oluşumunun daha iyi anlaşılması amacıyla sentetik sentez gazı kullanılarak laboratuvar ölçekli deneyler gerçekleştirilmiştir ve işletme parametrelerinin (H₂O mevcudiyeti, BGS, sıcaklık) sülfür giderme kapasitesine etkisi incelenmiştir.

4.3.1. Sentez Gazı İçindeki Ana Gazların Sülfür Giderme Kapasitesine Etkisi

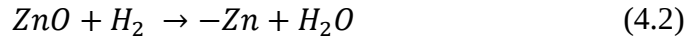
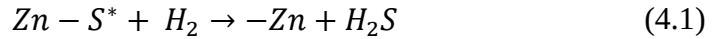
Sentez gazı içinde bulunan ana gazların sülfür giderme kapasitesine olan etkisinin anlaşılması için ikili gaz karışımı deneyleri gerçekleştirilmiştir. İkili gaz karışımlarının beslenmesi için N₂ taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Sülfür giderim kapasitesi 10 ppm kırılma noktası kabul edilip Eşitlik (3.2) kullanılarak hesaplanmıştır ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.13'te gösterilmiştir. Çalışılan gaz karışımları içinde en yüksek sülfür giderim kapasitesi (29,8 mg S/ 100 mg ZnO) CO₂-H₂S ikili gaz karışımı için elde edilmiştir. Bu değer ZnO ile H₂S arasındaki tepkimenin (Eşitlik (2.1)) stokiometrik olarak gerçekleşmesi sonucu hesaplanan teorik ZnO sülfür giderim kapasitesinden (39,3 mg S/ 100 mg ZnO) daha düşüktür. CO₂-H₂S gaz karışımı için elde edilen sülfür giderme kapasitesinin teorik kapasiteye göre düşük olmasının sebebi; H₂S ve CO₂ arasında gerçekleşen tepkime sonucunda COS oluşması olabilir (Eşitlik (2.2)). COS'un ZnO'ya karşı H₂S'den daha az reaktif özellik gösterdiği bilinmektedir [20], [27]. Yapılan deneyde toplam sülfür konsantrasyonu kırılma noktasına geldiğinde kolon çıkışındaki toplam sülfür içeriğinin yaklaşık olarak %10'un (hacimce) COS olması bu durumu desteklemektedir (Şekil C1.19). Benzer şekilde yapılan önceki bir çalışmada CO₂'nin H₂S adsorpsiyonunu azalttığı

görülmüştür ve bu durumun sebebi; CO₂'nin CO'ya dönüşüp daha sonrasında yüzey aktif çinko türleri ile tepkimeye girip adsorpsiyonun önlenmesi şeklinde açıklanmıştır [20].



Şekil 4.13: 350°C’de, 0.5 l/dak debide, 0.5 g ZnO miktarında gerçekleşen adsorpsiyon deneylerinde 10 ppm S kırılma noktası (breakthrough) konsantrasyonuna göre farklı ikili gaz karışımı şartlarında sülfür giderme kapasitesinin değişimi.

Şekil 4.13’de görüldüğü üzere CO₂-H₂S gaz karışımına kıyasla H₂-H₂S gaz karışımının sülfür giderim kapasitesi düşmüştür. Daha önce yapılan çalışmada yüzey aktif çinko türlerinin (ZnS*) veya ZnO’nun H₂ ile tepkimelerinden (Eşitlik (4.1) ve (4.2)) dolayı giderim kapasitesi azalmış olabilir [20].



H₂ ve ZnS* arasındaki tepkime sonucu H₂S üretilip tutulan sülfürün tekrardan kaçması gerçekleşirken, H₂ ve ZnO arasındaki tepkime sonucunda H₂O oluşmaktadır. Oluşan H₂O Eşitlik (2.1)’deki tepkimede ürünler tarafında olduğunda dolayı dengeyi girenler yönüne kaydırıp giderim kapasitesinin azalmasına sebebiyet vermiş olabilir [20].

H₂O-H₂S ikili gaz karışımında sülfür giderim kapasitesi, H₂ ve CO₂ ikili gaz karışımlarına göre daha düşüktür (Şekil 4.13). Bu düşük kapasite benzer moleküller

yapıdaki H_2O ve H_2S 'nin ZnO 'nun etken yüzeyine yapışmak için rekabet etmesinden kaynaklanıyor olabilir [20]. Bir diğer olasılık ise; yüzey aktif sülfür türünün (ZnS^*) H_2O ile tepkimeye girerek H_2S oluşturup bağlanan sülfürü kopararak sülfür giderim kapasitesini azaltması olabilir. Daha önce yapılan başka bir çalışmada %20 konsantrasyonundaki H_2O 'nun H_2S ve ZnO arasındaki tepkimeye engel olduğu ve buna H_2S 'nin yerleşeceği ZnO yüzeyinin H_2O tarafından kaplanması neden olduğu bildirilmiştir [21].

$CO-H_2S$ ikili gaz karışımı ile yapılan deneyde sülfür giderim kapasitesinin keskin bir şekilde düştüğü görülmüştür (Şekil 4.13). Diğer ikili gaz karışımlarının aksine deney süresince kolon çıkışında H_2S tespit edilememiştir. Bunun sebebi adsorpsiyon sırasında yüksek oranda COS 'un oluşmasıdır. CO 'nun ZnS^* veya H_2S ile tepkimeye girmesinden dolayı COS oluşumu gerçekleşmiş olabilir. Elde edilen bulgular literatür sonuçlarıyla uyumludur. Daha önce yapılmış bir çalışmada teorik olarak COS 'un ZnO varlığında (katalizör olarak) CO ve H_2S ile tepkimesinden oluşabileceği bildirilmiştir (Eşitlik (2.3)) [72]. Yapılan başka bir çalışmada CO varlığında $400^\circ C$ 'de ZnO ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde COS oluşumu gözlemlenmiştir [21]. Başka bir çalışmada CO (%4 hacimce) gaz karışımı sülfür tutulmasını aşırı derecede azaltmıştır [23]. Bunun muhtemelen COS oluşumundan kaynaklandığını belirtmelerine rağmen, analiz cihazlarıyla sadece toplam sülfürü ölçtükleri için, bu azalmanın sebebinin COS oluşumundan kaynaklandığını ispat edememişlerdir [23].

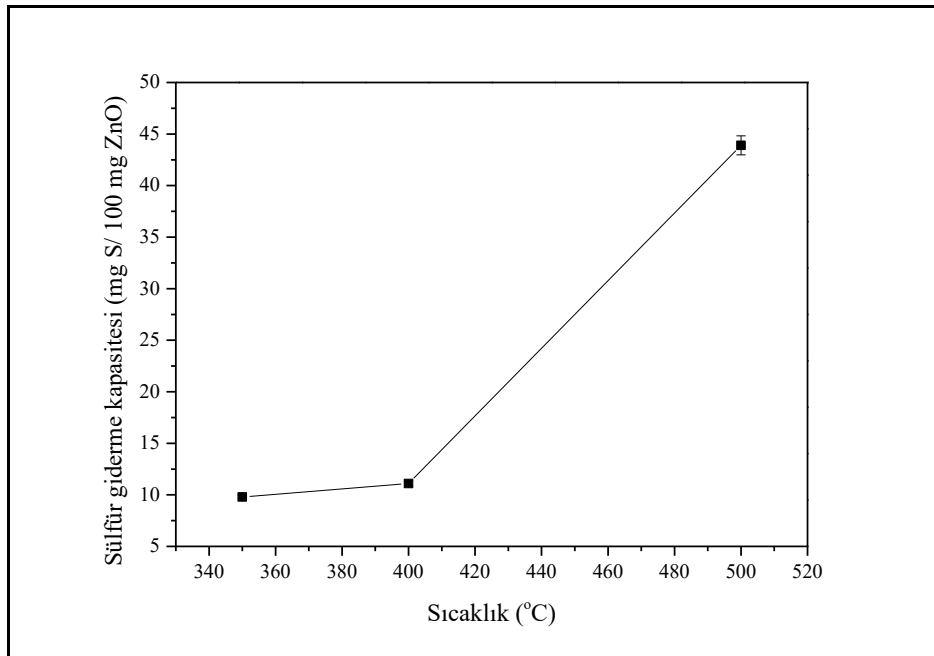
Şekil 4.13'te elde edilen sülfür giderim kapasitelerine ait kırılma eğrileri Şekil C1.19'da verilmiştir.

4.3.2. Sıcaklığın H_2O İkili Gaz Karışımı için Sülfür Giderme Kapasitesine Etkisi

Sıcaklığın H_2O-H_2S ikili gaz karışımındaki sülfür giderim kapasitesine olan etkisini belirlemek için farklı sıcaklıklarda ($350, 400, 500^\circ C$) bir dizi deney yürütülmüştür ve Eşitlik (3.2) kullanılarak elde edilen sülfür giderme kapasiteleri Şekil 4.14'te gösterilmiştir. ZnO ve H_2S arasındaki tepkime ısı veren bir tepkime olmasına rağmen H_2O varlığında sıcaklığın artmasıyla giderim kapasitesinde artış gözlemlenmiştir. Bu durum sülfür giderme kapasitesi için H_2S ve ZnO arasındaki tepkime (Eşitlik (2.1)) kinetiğinin tepkime dengesinden daha etkili olduğuna işaret

etmektedir. Yapılan önceki çalışmalarda sıcaklığın artırılmasının adsorpsiyon kinetiğini arttırdığı görülmüştür [26]. Önceki bölümde değinildiği üzere H_2S ile benzer moleküler yapıya sahip H_2O ZnO üzerine adsorplanabilmektedir. Ancak suyun adsorpsiyonu ısı veren bir tepkime olmasından dolayı sıcaklık artışının H_2O adsorpsiyonunu azaltması beklenmektedir. Bu durumda H_2O 'nun adsorpsiyonu azaldığı için yüksek sıcaklık H_2S 'in ZnO yüzeyindeki adsorpsiyonunu arttırmış olabilir. $500^{\circ}C$ 'deki sülfür giderim kapasitesindeki belirgin artış bu şekilde açıklanabilir.

Şekil 4.14'te elde edilen sülfür giderim kapasitelerine ait kırılma eğrileri Şekil C1.20'de verilmiştir.

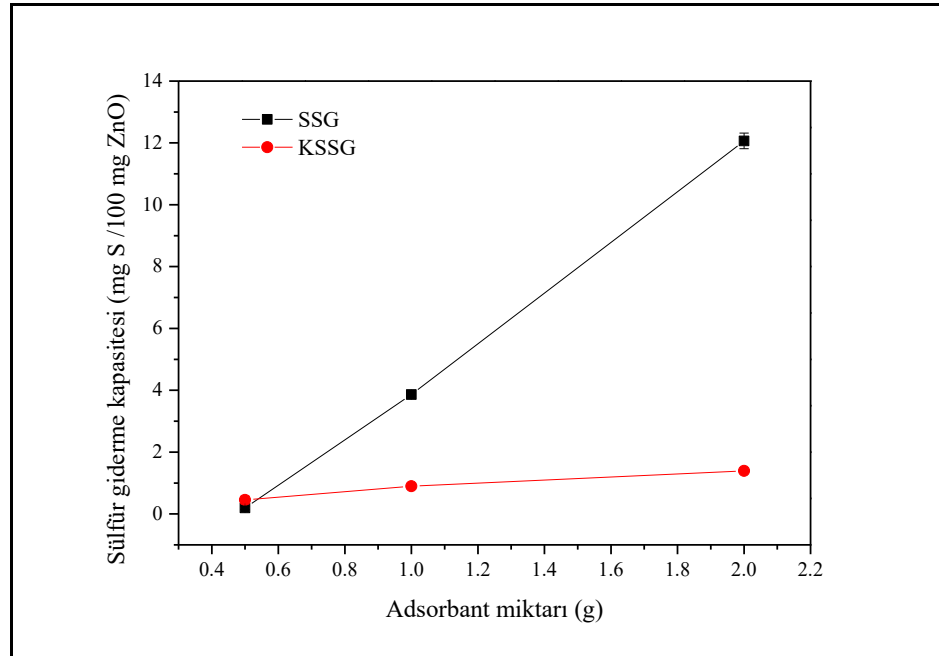


Şekil 4.14: 0.5 l/dak debide, 0.5 g ZnO miktarında gerçekleşen adsorpsiyon deneylerinde 10 ppm S kırılma noktası (breakthrough) konsantrasyonuna göre su buharlı gaz karışımı için sülfür giderme kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.

4.3.3. Sentetik Sentez Gazı Karışımı için Adsorbant Miktarının Sülfür Giderme Kapasitesine ve COS Oluşumuna Etkisi

İkili gaz karışımlarıyla gerçekleştirilen deneyler sonrasında tüm ana sentez gazı bileşenlerinin eş zamanlı etkisinin görülmesi amacıyla bir dizi deney yürütülmüştür. Bu deneylerde H_2O mevcudiyetinin sülfür giderme kapasitesi üzerine etkisinin görülmesi için iki farklı sentetik sentez gazı karışımı oluşturulmuştur. Bu kısımda,

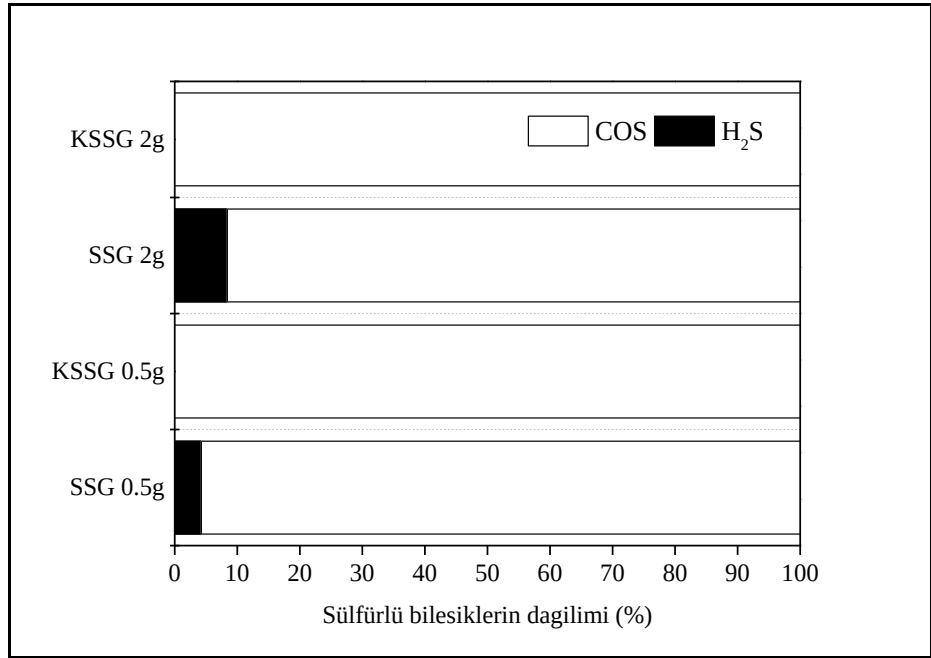
içeriği Tablo 3.7’de verilen kuru sentetik sentez gazı (KSSG) ve sentetik sentez gazı (SSG) karışımlarının farklı adsorbent miktarındaki sülfür giderimleri incelenmiştir. Bu deneyler sırasında sülfür giderme kapasiteleri 10 ppm kırılma noktasına göre Eşitlik (3.2)’deki formül kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.15’te gösterilmiştir. Şekil 4.15’de gösterildiği gibi adsorbant miktarı 0,5g’dan 2,0 g’a arttığında sülfür giderme kapasitesi iki gaz karışımı için de artmıştır. Artan adsorbent miktarıyla birlikte kalış süresi ve kütle transfer bölgesi uzunluğunun artmasından dolayı sülfür giderim kapasitesinin artmasını sağlamıştır. Artan adsorbent miktarı COS ile H_2 ve H_2O arasındaki tepkimelerin (Eşitlik (2.2) ve (2.3)) etkisini arttırmıştır. Böylece COS’un H_2S ’e dönüşmesini sağlayarak dolaylı şekilde sülfür giderme kapasitesini arttırmış olabilir. Miktar artışının sülfür giderme kapasitesine etkisi SSG için KSSG’ye göre daha fazladır. Bunun sebebi SSG’nin içinde bulunan H_2O ’dur. H_2O Eşitlik (2.2)’de gösterildiği üzere COS oluşumu baskılanmakta ve böylece sülfürün H_2S formunda kalarak ZnO üzerine adsorbe olmasını sağlanmaktadır. KSSG gaz karışımı içinde bulunan H_2 ise Eşitlik (2.3) vasıtasıyla COS oluşumunu baskılamaktadır fakat bu etki $350^{\circ}C$ ’de H_2O mevcudiyeti kadar belirleyici değildir.



Şekil 4.15: $350^{\circ}C$ sıcaklıkta, 0.5 l/dak debide gerçekleşen adsorpsiyon deneylerinde 10 ppm S kırılma noktası (breakthrough) konsantrasyonuna göre sentetik sentez gazı (SSG) ve kuru sentetik sentez gazı (KSSG) karışımı için sülfür giderme kapasitesinin adsorbant miktarına göre değişimi.

Sülfür giderme kapasiteleri 10 ppm kırılma noktasına göre hesap edildiği için kolon çıkışındaki sülfür konsantrasyonunun 10 ppm olduğu andaki COS-H₂S dağılımının tespit edilmesi sülfür giderme kapasitesindeki değişiminin anlaşılması açısından önem arz etmektedir. Bu sebeple çıkıştaki sülfür konsantrasyonunun kırılma noktasına ulaştığı andaki sülfürlü gaz dağılımı (COS-H₂S) Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da görüldüğü üzere adsorbant miktarı arttıkça SSG karışımı için kolon çıkışındaki gazın içindeki H₂S yüzdesi de artmıştır. Bu durum H₂O mevcudiyetinin ya COS'un H₂S'e dönüşümünü arttırdığını ya da COS oluşumunu engellediğini göstermektedir. Kolon çıkışında ölçülen sülfürlü bileşiklerin dağılımının COS'tan H₂S'e doğru kaymasıyla sülfür giderme kapasitesinin arttığı görülmektedir. Daha önce 400°C'de yapılan çalışmada gösterilmiştir ki; CO ve/veya CO₂ içeren gaz karışımına %20 H₂O eklenmesi sonucu çıkıştaki COS konsantrasyonu 400-600 ppm'den 100 ppm'e düşmüştür [21]. KSSG gaz karışımının beslenmesi sonucunda kolon çıkışında H₂S gözlemlenmemiştir. Bu durum her iki adsorbant miktarlarında COS ve H₂ arasındaki tepkimenin (Eşitlik (2.3)) 350°C'de COS ve H₂O arasındaki tepkime (Eşitlik (2.2)) kadar belirleyici olmadığını göstermektedir. Sonuç olarak COS'ın oluşumu ya da H₂S'in COS dönüştürülmesi ZnO ile sülfür giderimi için ilk adım olarak düşünülmesi gerekmektedir. Şekil 4.15'te elde edilen sülfür giderim kapasitelerine ait kırılma eğrileri Şekil C1.22'de verilmiştir.

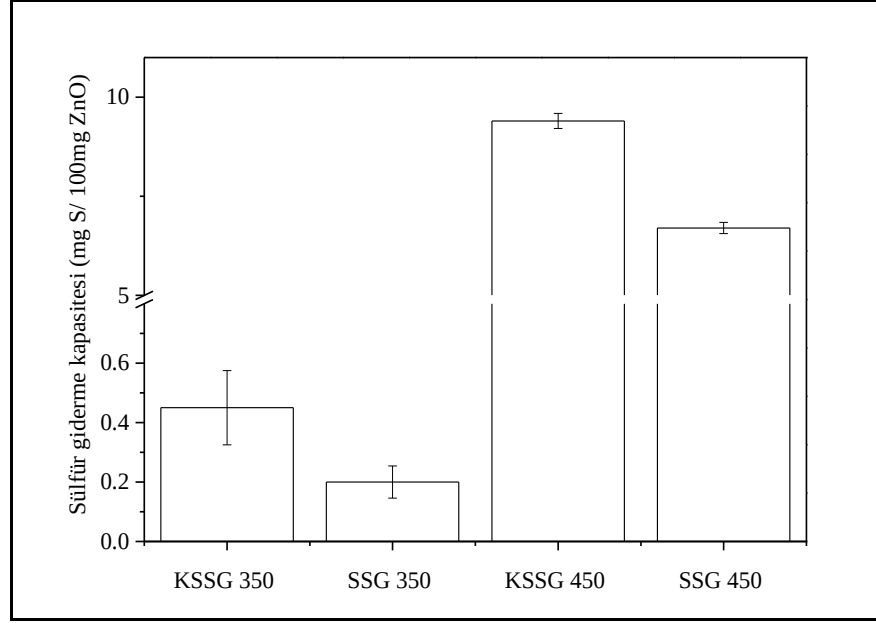
Şekil 4.15'te görüldüğü üzere KSSG ve CO-H₂S ikili gaz karışımı (Şekil 4.13) için elde edilen sülfür giderim kapasitesi birbirine yakın değerlerdir. Kuru sentetik sentez gazının içinde majör gaz bileşenlerinden CO, CO₂, H₂ ve N₂ olmasına karşın CO'in etkisi en fazla olduğu görülmektedir. Bunun da temel sebebi ise COS oluşumudur. 350°C için KSSG ve CO-H₂S gazları için kolon çıkış konsantrasyonu eğrisine bakıldığında benzer COS oluşum eğiliminin olduğu görülmektedir (Şekil C1.21).



Şekil 4.16: 350°C sıcaklıkta, 0.5 l/dak debide gerçekleşen adsorpsiyon deneylerinde 10 ppm S kırılma noktası (breakthrough) konsantrasyonuna ulaştığında farklı adsorbent miktarları ve gaz kompozisyonu için çıkış gazındaki sülfürlü bileşiklerin (H₂S ve COS için) yüzdesel dağılımı.

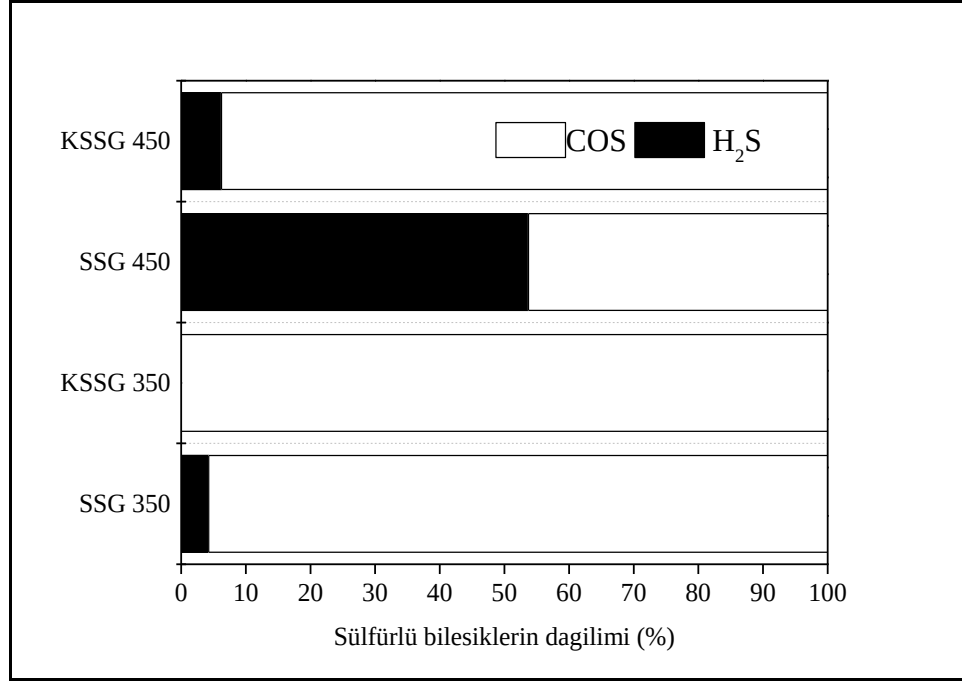
4.3.4. Sentetik Sentez Gazı Karışımı için Sıcaklığın Sülfür Giderme Kapasitesine ve COS Oluşumuna Etkisi

KSSG ve SSG gaz karışımları için sıcaklığın sülfür giderme kapasitesine etkisinin incelenmesi için iki gaz karışımı 350 ve 450°C’de adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur ve Eşitlik (3.2) kullanılarak 10 ppm kırılma noktasına göre hesaplanan sülfür giderme kapasiteleri Şekil 4.17’te verilmiştir. Şekil 4.17’de görüldüğü üzere sıcaklığın 350°C’den 450°C’ye arttırılması sonucunda iki gaz karışımı için de sülfür giderme kapasiteleri 10 kattan daha fazla artmıştır. Bu artışın sebebi COS’ın H₂O ve/veya H₂ (Eşitlik (2.2) ve (2.3)) ile tepkimeye girip ZnO için daha reaktif olan H₂S oluşturmasıdır.



Şekil 4.17: 0.5 l/dak debide, 0.5g ZnO miktarında gerçekleşen adsorpsiyon deneylerinde 10 ppm S kırılma noktası (breakthrough) konsantrasyonuna göre sentetik sentez gazı (SSG) ve kuru sentetik sentez gazı (KSSG) karışımı için sülfür giderme kapasitesinin sıcaklıkla değişimi.

Daha önce bölüm 4.3.3'te belirtildiği üzere sülfür giderme kapasiteleri 10 ppm kırılma noktasına göre hesap edildiği için kolon çıkışındaki sülfür konsantrasyonunun 10 ppm olduğu andaki COS-H₂S dağılımının tespit edilmesi sülfür giderme kapasitesinin değişiminin anlaşılması açısından önem arz etmektedir. Bu sebeple çıkıştaki sülfür konsantrasyonunun kırılma noktasına ulaştığındaki sülfür dağılımı Şekil 4.18'de gösterilmiştir.



Şekil 4.18: 0.5 l/dak debide, 0.5 g ZnO miktarında gerçekleşen adsorpsiyon deneylerinde 10 ppm S kırılma noktası (breakthrough) konsantrasyonuna ulaştığında farklı sıcaklıklar ve gaz kompozisyonu için çıkış gazındaki sülfürlü bileşiklerin (H₂S ve COS için) yüzdesel dağılımı.

Şekil 4.17 ve Şekil 4.18 beraber değerlendirildiğinde en yüksek sülfür giderme kapasitesi KSSG için 450°C’de elde edilmekle birlikte kırılma noktası (10 ppm) anında çıkış gazındaki H₂S yüzdesinin iki gaz karışımı için de 350°C’ye göre arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum 450°C’de COS’un H₂ ve H₂O ile girdiği tepkimelerin 350°C’ye göre arttığını göstermektedir. Eşitlik (2.1), (2.2) ve (2.3)’teki tepkimeler kolon çıkışındaki gaz içindeki sülfürün COS-H₂S dağılımını belirlemektedir. Eğer denge H₂S tarafına doğru ilerlerse H₂S’in bir kısmı ZnO üzerine adsorbe olurken diğer kısmı ise kolondan çıkmaktadır. Eğer denge COS tarafına doğru ilerler ise COS’un daha az bir kısmı ZnO ile tepkimeye girip kalan kısmı kolondan çıkmaktadır. KSSG gazında H₂O bulunmadığı için 450°C kolon sıcaklığında COS’un H₂ ile girdiği tepkimeden dolayı H₂S oluşumu gözlemlenmiştir. SSG için ise COS hem H₂ hem de H₂O ile girdiği tepkimeden dolayı daha fazla H₂S’in oluşması beklenmektedir. KSSG karışımı için daha yüksek giderim kapasitesinin elde edilmesi; yüksek sıcaklıkta H₂’nin COS oluşumunu baskılamada ya da tekrardan H₂S’e çevrilmesinde daha etkili olduğunu göstermektedir. H₂O eklenmesi sonucunda H₂O-H₂S ikili gaz karışımı için gözlemlenen sülfür giderme kapasitesindeki azalma etkisi SSG gaz karışımı için de gözlemlenmiştir. H₂O COS oluşumunu baskıladığından dolayı adsorpsiyona olumlu

etki yapması beklenirken H_2O aynı zamanda H_2S adsorpsiyonunu engellediği için sülfür giderme kapasitesini azaltıcı etki yapmıştır. Sonuç olarak H_2O mevcudiyeti H_2S adsorpsiyonunu azaltması sebebiyle (Eşitlik 2.1) $450^{\circ}C$ 'de nihai olarak sülfür giderme kapasitesini azaltmıştır.

Şekil 4.17'de elde edilen sülfür giderim kapasitelerine ait kırılma eğrileri Şekil C1.23'te verilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında öncelikle hava üflemeli ve buhar üflemeli gazlaştırmalarda gerçek sentez gazı ile ZnO üzerine adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Hava üflemeli gazlaştırmada gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli adsorpsiyon deneylerinde H₂S giderimi gerçekleşirken COS oluşumu gözlemlenmiştir. ZnO'nun anlık adsorpsiyon performansının anlaşılması için düşük adsorbant miktarları (2 g) farklı sıcaklık ve debi şartlarında adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilip yüksek sıcaklıklarda ve daha düşük debilerde daha yüksek sülfür giderimi elde edilmiştir. H₂S giderimi azaldığında COS oluşumunun da azaldığı gözlemlenmiştir. Düşük SBGH değerlerinde işletilen pilot ölçekli adsorpsiyon kolonuna hava üflemeli gazlaştırmada üretilen sentez gazının beslenmesi durumunda ise eş zamanlı H₂S ve COS gideriminin mümkün olduğu görülmüştür. Buhar üflemeli gazlaştırmada yapılan deneylerde kuru sentez gazı için elde edilen sülfür gideriminin H₂O mevcudiyetine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca H₂O içeren sentez gazı için sıcaklığın artmasıyla kolon çıkışındaki H₂S konsantrasyonunun arttığı gözlemlenmiştir hatta 400 ve 500°C' için giriş konsantrasyonunun üstüne çıktığı görülmüştür. Buna karşın kuru sentez gazı ile yapılan deneylerde kolon çıkışında H₂S konsantrasyonu gözlemlenmemiştir.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında gerçek sentez gazında gözlemlenen COS oluşumunun anlaşılması için denge şartları için modelleme çalışması yapılmıştır. Yapılan modelleme çalışmasında sentez gazı karışımı için oluşabilecek gaz kompozisyonunda H₂S'in daha baskın olduğu ve sıcaklıkla bu durumun değişmediği görülmüştür. Buna karşın CO veya CO₂ içeren ikili gaz karışımları için ise COS'un daha baskın olduğu ve CO içeren ikili gaz karışımında sıcaklık artışı ile COS'un daha baskın hale geldiği görülmüştür. Sonraki adımda modelleme çalışmasıyla karşılaştırılması amacıyla SSG ve KSSG gaz karışımları için boş kolon deneyleri gerçekleştirilip kararlı haldeki H₂S ve COS gaz konsantrasyonlar farklı sıcaklıklarda ölçülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda COS'un H₂S'e göre daha baskın tür olduğu görülmüştür. Boş kolon deneylerinde kararlı haldeki COS-H₂S dağılım yüzdelerinin CO veya CO₂ içeren ikili gaz karışımları için hesaplanan dağılım yüzdelerine daha yakın olduğu görülmüştür.

Tez çalışmasının üçüncü aşamasında sentez gazı bileşenlerinin H_2S adsorpsiyonuna ve COS oluşumuna etkisinin anlaşılması için ikili gaz karışımları ile deneyler gerçekleştirilmiştir. En yüksek sülfür giderme kapasitesi CO_2 ikili gaz karışımında elde edilmiştir. CO ikili gaz karışımı için COS oluşumundan dolayı sülfür giderme kapasitesinin keskin bir şekilde düştüğü görülmüştür. H_2O 'lu ikili gaz karışımı için farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve sıcaklık arttıkça sülfür giderme kapasitesinin arttığı görülmüştür. Gazın kolonda kalış süresinin ve ana gaz bileşenlerinin toplam etkisinin görülmesi amacıyla kuru ve ıslak sentetik sentez gazı karışımları (KSSG, SSG) oluşturulup farklı adsorbant miktarlarıyla adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. KSSG ve SSG için sülfür giderme kapasitesi CO ikili gaz karışımına benzer bir şekilde düşük gözlemlenmiştir. Adsorbant miktarının artmasıyla sülfür giderme kapasitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu artışın sebebinin gaz karışımlarının içinde bulunan H_2O ve H_2 'nin COS ile tepkimeye girerek COS oluşumunu engellemesi olduğu görülmüştür. Ayrıca H_2O 'nun COS oluşumunu baskılamada $350^{\circ}C$ 'de H_2 'ye göre daha etkili olduğu görülmüştür. KSSG ve CO ikili gaz karışımlarına ait kolon çıkış konsantrasyonları incelendiğinde sülfür giderme kapasitesini en fazla CO 'nun etkilediği görülmüştür. H_2O 'lu ikili gaz karışımında sülfür giderme kapasitesinin azaldığı görülmekle birlikte SSG gaz karışımı için COS 'un H_2S 'e dönüşmesi sağlayarak sülfür giderme kapasitesinde olumlu yönde etki ettiği görülmüştür. Sıcaklığın SSG ve KSSG gaz karışımlarının adsorpsiyonuna etkisinin incelemesi için farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. SSG ve KSSG için yüksek sıcaklıklarda on kattan daha yüksek giderim verimi artışları elde edilmiştir. Bunun sebebinin ise H_2 mevcudiyetinin COS oluşumunu baskılaması olduğu düşünülmektedir. H_2O mevcudiyetinin ise yüksek sıcaklıklarda sülfür giderme kapasitesini azalttığı görülmüştür.

Çinko oksidin sülfür giderme kapasitesinin CO varlığında düşük seviyelere geldiği ve sentetik sentez gazı karışımı için sülfür giderme kapasitesini etkileyen en baskın gaz bileşeni olduğu görülmüştür. Kapasite azalmasının sebebinin ise CO 'nun COS oluşturması olduğu görülmüştür. İlk bölümde gerçekleştirilen gerçek sentez gazı ile yapılan çalışmalarda COS oluşum nedeninin sentez gazının içinde bulunan CO 'nun H_2S ile tepkimeye girmesi olduğu görülmüştür. Yapılan modelleme çalışması sonucunda kolon içindeki kararlı haldeki gaz kompozisyonunun COS - H_2S dağılım trendinin CO - H_2S ikili gaz karışımı için hesaplanan COS - H_2S dağılım trendi ile benzerlik gösterdiği görülmüştür.

Sentez gazı içinde bulunan CO₂'in diğer ana gaz bileşenlerine göre sülfür giderme kapasitesini en az azaltan gaz olduğu görülmüştür. SSG ve KSSG gaz karışımlarının farklı sıcaklıklar için elde edilen kararlı haldeki COS-H₂S dağılım trendi CO₂-H₂S ikili gaz karışımına ait hesaplanan denge konsantrasyonlarının trendine benzemekle birlikte adsorpsiyon sonunda oluşan gaz kompozisyonunda bu benzerlik görülmemiştir. Kolon çıkışındaki sülfürlü gaz konsantrasyonu 10 ppm kırılma noktasına geldiğinde toplam sülfürlü gazın sadece %10'unun COS olduğu görülmüştür. Daha önce yapılan çalışmada bildirilen ancak beslenen gazın içinde H₂O ve CO'nun bulunmaması durumunda CO₂'den kaynaklı COS oluşumunun gözlenebileceği sonucu bu bulguyu desteklemektedir [23].

H₂'nin ikili gaz karışımları ile yapılan deney göstermiştir ki H₂'nin mevcudiyeti sülfür giderme kapasitesini azaltmaktadır. H₂ varlığında sentetik gaz karışımları için H₂S'in baskın tür olacağı modelleme çalışmasında gösterilmiştir. Fakat boş kolon deneylerinde gerçekleştirilen kararlı hal deneylerinde COS'un özellikle yüksek sıcaklıklarda daha baskın olduğu görülmüştür. Bunun yanında sentez gazı karışımları için adsorpsiyon sırasında H₂'nin COS ile girdiği tepkimenin yüksek sıcaklıklarda daha önemli olduğu görülmüştür. Kuru sentez gazı karışımı için yüksek sıcaklıkta (450°C'de) H₂'nin COS oluşumunu önleyip H₂S'in ZnO ile tepkimeye girmesini sağlayarak sülfür giderme kapasitesini dolaylı yoldan arttırdığı görülmüştür. Bu etkinin düşük sıcaklıkta (350°C'de) görünür olmadığı gözlemlenmiştir.

Kolon çıkışında COS konsantrasyonlarının baskın olmadığı ikili gaz karışımları ile yapılan deneylerde sülfür giderme kapasitesini en fazla azaltan gaz bileşeninin H₂O olduğu görülmüştür. Sıcaklık arttıkça H₂O ikili gaz karışımı için sülfür giderme kapasitesinin arttığı görülmüştür. Sentetik sentez gazı ile yapılan deneylerde ise H₂O mevcudiyetinin COS oluşumunu azalttığı görülmekle beraber sülfür giderme kapasitesini azalttığı da görülmüştür. H₂O'nun ZnO üzerinde adsorpsiyonuna etkisi H₂S'in adsorpsiyon tepkimesinden dolayı azaltıcı, COS ile tepkimeye girip H₂S oluşturması bakımından ise arttırıcı etkisi bulunmaktadır. Adsorbant miktarının artırılması sonucunda H₂O'nun COS oluşumunu azaltmada daha etkili olması sebebiyle sülfür giderme kapasitesini arttırdığı görülmüştür. Yüksek sıcaklıkta ise COS oluşumunu azaltılmasında H₂'nin etkisi daha fazla olduğu görülmüştür ve H₂O'nun sadece sülfür giderim kapasitesini azaltıcı etkisi gözlemlenmiştir. Buhar üfleli gazlaştırıcıda üretilen gerçek sentez gazında yapılan deneylerde H₂O'nun bulunması durumunda H₂O bulunmayan duruma göre H₂S konsantrasyonlarının arttığı

gözlemlenmiştir ve bu durum sentetik sentez gazı ile yapılan deneylerle paralellik göstermektedir. Ancak buhar üflemlili gazlaştırıcıda üretilen gerçek sentez gazında yapılan deneylerde sıcaklığın artmasıyla H_2S konsantrasyonları artış eğilimine girmiştir. Bunun sebebi ise gerçek sentez gazının içinde bulunan sülfür içeren katranın yüksek sıcaklıklarda ZnO üzerinde parçalanarak H_2S üretmesi olduğu düşünülmektedir. Daha önce aynı gazlaştırıcıda yapılan çalışmada hidrodesülfürizasyon katalizörlerinin kullanılan kolon çıkışında giriş konsantrasyonundan daha yüksek H_2S konsantrasyonu bulunması bu iddiayı destekler niteliktedir [79]. Yapılan modelleme çalışmasında H_2O varlığında sülfürlü bileşiklerin tamamına yakını H_2S olarak bulunduğu görüşmüştür. Bu durum gerçek sentez gazı ile gerçekleştirilen deneyler için paralel göstermektedir fakat sentetik sentez gazı ile gerçekleştirilen boş kolon deneylerinde elde edilen verilerle uyuşmamaktadır.

Deneyler boyunca sıcaklığın artması ile H_2S ve COS adsorpsiyonunun arttığı görülmüştür. Bu durumun tek istisnası ise buhar üflemlili gazlaştırıcıda üretilen gerçek sentez gazında yapılan deneylerdir ve muhtemel nedeni önceki paragrafta açıklanmıştır. Literatürde sıcaklığın artmasıyla ZnO 'nun adsorpsiyon performansının arttığına dair çalışmalar olduğu gibi azaldığına da dair çalışmalar bulunmaktadır. Yapılan modelleme çalışmasında CO ve CO_2 ikili gaz karışımları için sıcaklık arttığında COS 'un daha baskın hale geçeceği hesaplanmakla beraber benzer şekilde SSG ve $KSSG$ için boş kolon deneylerinde bu duruma paralel bulgular elde edilmiştir. Fakat sentetik sentez gazı ile yapılan deneylerde sıcaklık arttıkça COS konsantrasyonlarının çıkış gazı içindeki yüzdesinin azaldığı görülmüştür. Bu durumun sebebi ZnO mevcudiyetinde COS 'un H_2S 'e dönüşümünün artmasıyla açıklanabilir.

Hava üflemlili gerçek sentez gazıyla yapılan deneylerde adsorbant miktarının artırılması daha yüksek sülfür giderme performanslarının elde edildiği görülmüştür. Laboratuvar ölçekli kolonda yüksek $SBGH$ değerlerinde COS oluşumu gözlemlenirken düşük $SBGH$ değerine sahip pilot ölçekli adsorpsiyon kolonunda ise hem H_2S 'in hem de COS 'un eş zamanlı olarak giderilmesinin mümkün olduğu görülmüştür. Sentetik sentez gazı şartlarında gerçekleştirilen deneylerde ise adsorbant miktarının artması ile sülfür giderme kapasitesinin ($mg\ S / 100\ mg\ ZnO$) arttığı gözlemlenmiştir. Dolayısı ile düşük $SBGH$ değerlerinde hem H_2S 'in hem de COS 'in eş zamanlı olarak giderilmesinin mümkün olduğu görülmüştür. Daha uzun kolon şartlarında H_2O 'nun COS oluşumuna engel olma etkisinin daha belirgin olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin ise adsorbantın daha yüksek kalış sürelerinden dolayı

H₂O ve COS arasındaki tepkimenin daha etkili olup H₂S oluřturması olduđu dűřünülmektedir.

Sentez gazının ZnO ile adsorpsiyon ile sűlfűr giderilmesi iřleminde sadece H₂S giderimi deęil, adsorpsiyon sırasındaki COS oluřumunun da gűz űnűnde bulundurulması gerekmektedir. Hatta sentez gazının ZnO ile adsorpsiyonu iřleminde COS'un oluřumunun baskılanması ilk adım olarak gűrűlmelidir.

Gerçek sentez gazıyla yapılan deneyler için katran ve suyun ayrı ayrı etkisine bakılması űnem arz etmektedir fakat katranın yoğuşma sıcaklığı su buharından daha yűksek olması sebebiyle su buharı yoğuşması sırasında katran da yoğuştuğu için katran ve su buharının tek başına etkisi gűzlemlenememiřtir. Bir sonraki çalışmalarda bu etkinin araştırılması faydalı olabilir. Bu etkinin araştırılması için yoğuşma işleminde sonra yoğuşan katran tekrardan ısıtılarak gaz akışı içine beslenebilir veya katran benzeri bileşikler (űrneęin benzen) pűskűrtűlerek kuru sentez gaz akışının içine eklenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Rostrup-Nielsen J. R., (1984), "Catalytic Steam Reforming", In: John R. Anderson,, Michel Boudart, Editors, "Catal. Sci. Technol.", Springer Berlin Heidelberg.
- [2] Bartholomew C. H., Agrawal P. K., Katzer J. R., (1982), "Sulfur Poisoning of Metals", *Advances in Catalysis*, 31 135–242.
- [3] Rasmussen J. F. B., Hagen A., (2009), "The effect of H₂S on the performance of Ni-YSZ anodes in solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 191 (2), 534–541.
- [4] Wang Y., Yang D., Li S., Zhang L., Zheng G., Guo L., (2019), "Layered copper manganese oxide for the efficient catalytic CO and VOCs oxidation", *Chemical Engineering Journal*, 357 258–268.
- [5] Likens G. E., (2021), "Acid rain", In: "Fundam. Ecosyst. Sci.", Elsevier.
- [6] Novochinskii I. I., Song C., Ma X., Liu X., Shore L., Lampert J., et al., (2004), "Low-temperature H₂S removal from steam-containing gas mixtures with ZnO for fuel cell application. 1. ZnO particles and extrudates", *Energy and Fuels*, 18 (2), 576–583.
- [7] Van Der Drift A., Van Doorn J., Vermeulen J. W., (2001), "Ten residual biomass fuels for circulating fluidized-bed gasification", *Biomass and Bioenergy*, 20 (1), 45–56.
- [8] Song C., Ma X., (2009), "Desulfurization Technologies", In: "Hydrog. Syngas Prod. Purif. Technol.", John Wiley & Sons, Ltd.
- [9] Meng X., De Jong W., Pal R., Verkooijen A. H. M., (2010), "In bed and downstream hot gas desulphurization during solid fuel gasification: A review", *Fuel Processing Technology*, 91 (8), 964–981.
- [10] Frilund C., Simell P., Kaisalo N., Kurkela E., Koskinen-Soivi M. L., (2020), "Desulfurization of Biomass Syngas Using ZnO-Based Adsorbents: Long-Term Hydrogen Sulfide Breakthrough Experiments", *Energy and Fuels*, (5).
- [11] Dutta A., Cheah S., Bain R., Feik C., Magrini-Bair K., Phillips S., (2012), "Integrated process configuration for high-temperature sulfur mitigation during biomass conversion via indirect gasification", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51 (24), 8326–8333.
- [12] Georgiadis A. G., Charisiou N. D., Goula M. A., (2020), "Removal of hydrogen sulfide from various industrial gases: A review of the most promising adsorbing materials", *Catalysts*, 10 (5).

- [13] Liu D., Wang Q., Wu J., Liu Y., (2019), "A review of sorbents for high-temperature hydrogen sulfide removal from hot coal gas", *Environmental Chemistry Letters*, 17 (1), 259–276.
- [14] Vaziri R. S., Babler M. U., (2019), "Removal of hydrogen sulfide with metal oxides in packed bed reactors-A review from a modeling perspective with practical implications", *Applied Sciences (Switzerland)*, 9 (24).
- [15] Schrodtt J. T., Hilton G. B., Rogge C. A., (1975), "High-temperature desulphurization of low-CV fuel gas", *Fuel*, 54 (4), 269–272.
- [16] Uchida H., (1983), "Hot gas desulphurization processes", *Nenryo Kyokai-Shi*, 62 792–802.
- [17] Westmoreland P. R., Harrison D. P., (1976), "Evaluation of Candidate Solids for High-Temperature Desulfurization of Low-Btu Gases", *Environmental Science and Technology*, 10 (7), 659–661.
- [18] Lew S., Sarofim A. F., Flytzani-Stephanopoulos M., (1992), "Modeling of the sulfidation of zinc-titanium oxide sorbents with hydrogen sulfide", *AIChE Journal*, 38 (8), 1161–1169.
- [19] Torres W., Pansare S. S., Goodwin J. G., (2007), "Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen sulfide from biomass gasification gas", *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 49 (4), 407–456.
- [20] Sasaoka E., Hirano S., Kasaoka S., Sakata Y., (1994), "Characterization of Reaction between Zinc Oxide and Hydrogen Sulfide", *Energy and Fuels*, 8 (5), 1100–1105.
- [21] Hongyun Y., Sothen R., Cahela D. R., Tatarchuk B. J., (2008), "Breakthrough characteristics of reformat desulfurization using zno sorbents for logistic fuel cell power systems", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47 (24), 10064–10070.
- [22] Pineda M., Palacios J. M., Alonso L., García E., Moliner R., (2000), "Performance of zinc oxide based sorbents for hot coal gas desulfurization in multicycle tests in a fixed-bed reactor", *Fuel*, 79 (8), 885–895.
- [23] Li L., King D. L., (2006), "H₂S removal with ZnO during fuel processing for PEM fuel cell applications", *Catalysis Today*, 116 (4), 537–541.
- [24] Yang H., Tatarchuk B., (2010), "Novel-doped zinc oxide sorbents for low temperature regenerable desulfurization applications", *AIChE Journal*, 56 (11), 2898–2904.
- [25] Spies K. A., Rainbolt J. E., Li X. S., Braunberger B., Li L., King D. L., et al., (2017), "Warm Cleanup of Coal-Derived Syngas: Multicontaminant Removal Process Demonstration", *Energy and Fuels*, 31 (3), 2448–2456.

- [26] Tuna Ö., Simsek E. B., Sarioğlu A., DurakÇetin Y., (2019), "Influence of the process conditions on the kinetic behaviour of zinc orthotitanate for syngas clean-up", *Biomass and Bioenergy*, 128 (August).
- [27] Sasaoka E., Taniguchi K., Uddin M. A., Hirano S., Kasaoka S., Sakata Y., (1996), "Characterization of reaction between ZnO and COS", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 35 (7), 2389–2394.
- [28] Hongyun Y., Sothen R., Cahela D. R., Tatarchuk B. J., (2008), "Breakthrough characteristics of reformat desulfurization using zno sorbents for logistic fuel cell power systems", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47 (24), 10064–10070.
- [29] Tuna Ö., (2021), *DEVELOPMENT OF ZINC TITANATE-BASED H₂S ADSORBENTS FOR BIOMASS GASIFICATION PROCESS*, Yalova, 2021.
- [30] Safarian S., Unnþórsson R., Richter C., (2019), "A review of biomass gasification modelling", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 110 378–391.
- [31] Rezaiyan J., Cheremisinoff N. P., (2005), "Gasification technologies: a primer for engineers and scientists", CRC press.
- [32] Basu P., (2013), "Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory".
- [33] Pandey B., Prajapati Y. K., Sheth P. N., (2019), "Recent progress in thermochemical techniques to produce hydrogen gas from biomass: A state of the art review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (47), 25384–25415.
- [34] Sikarwar V. S., Zhao M., Clough P., Yao J., Zhong X., Memon M. Z., et al., (2016), "An overview of advances in biomass gasification", *Energy & Environmental Science*, 9 (10), 2939–2977.
- [35] Basu P., (2006), "Combustion and gasification in fluidized beds", CRC press.
- [36] Kirkels A. F., Verbong G. P. J., (2011), "Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (1), 471–481.
- [37] Maniatis K., Beenackers A. A. C. M., (2000), "Tar Protocols. IEA Bioenergy Gasification Task: Introduction", *Biomass and Bioenergy*, 18 (1), 1–4.
- [38] Valderrama Rios M. L., González A. M., Lora E. E. S., Almazán del Olmo O. A., (2018), "Reduction of tar generated during biomass gasification: A review", *Biomass and Bioenergy*, 108 (July 2017), 345–370.
- [39] Sutton D., Kelleher B., Ross J. R. H., (2001), "Review of literature on catalysts for biomass gasification", *Fuel Processing Technology*, 73 (3), 155–173.

- [40] Song C., Liu K., Subramani V., (2010), "Introduction to hydrogen and syngas production and purification technologies", *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*. J. Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 1–13.
- [41] Silva L. P. C., Terra L. E., Coutinho A. C. S. L. S., Passos F. B., (2016), "Sour water–gas shift reaction over Pt/CeZrO₂ catalysts", *Journal of Catalysis*, 341 1–12.
- [42] Breault R. W., (2010), "Gasification processes old and new: A basic review of the major technologies", *Energies*, 3 (2), 216–240.
- [43] De La Osa A. R., De Lucas A., Valverde J. L., Romero A., Monteagudo I., Sánchez P., (2011), "Performance of a sulfur-resistant commercial WGS catalyst employing industrial coal-derived syngas feed", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (1), 44–51.
- [44] Querino P. S., Bispo J. R. C., Rangel M. D. C., (2005), "The effect of cerium on the properties of Pt/ZrO₂ catalysts in the WGS", *Catalysis Today*, 107–108 920–925.
- [45] Ford P. C., (1981), "The water gas shift reaction: homogeneous catalysis by ruthenium and other metal carbonyls", *Accounts of Chemical Research*, 14 (2), 31–37.
- [46] Vaezi M., Passandideh-Fard M., Moghiman M., Charmchi M., (2011), "Gasification of heavy fuel oils: A thermochemical equilibrium approach", *Fuel*, 90 (2), 878–885.
- [47] Liu B., Goldbach A., Xu H., (2011), "Sour water-gas shift reaction over Pt/CeO₂ catalysts", *Catalysis Today*, 171 (1), 304–311.
- [48] Hultberg C., (2012), "Sulphur-tolerant catalysts in small-scale hydrogen production, a review", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (5), 3978–3992.
- [49] Zhang L., Millet J. M. M., Ozkan U. S., (2009), "Deactivation characteristics of Fe-Al-Cu water-gas shift catalysts in the presence of H₂S", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 309 (1–2), 63–70.
- [50] Kirm I., Brandin J., Sanati M., (2007), "Shift catalysts in biomass generated synthesis gas", *Topics in Catalysis*, 45 (1–4), 31–37.
- [51] Valsamakis I., Flytzani-Stephanopoulos M., (2011), "Sulfur-tolerant lanthanide oxysulfide catalysts for the high-temperature water-gas shift reaction", *Applied Catalysis B: Environmental*, 106 (1–2), 255–263.
- [52] Pazmiño J. H., Miller J. T., Mulla S. S., Nicholas Delgass W., Ribeiro F. H., (2011), "Kinetic studies of the stability of Pt for NO oxidation: Effect of sulfur and long-term aging", *Journal of Catalysis*, 282 (1), 13–24.

- [53] Hou P., Meeker D., Wise H., (1983), "Kinetic studies with a sulfur-tolerant water gas shift catalyst", *Journal of Catalysis*, 80 (2), 280–285.
- [54] Phatak A. A., Koryabkina N., Rai S., Ratts J. L., Ruettinger W., Farrauto R. J., et al., (2007), "Kinetics of the water-gas shift reaction on Pt catalysts supported on alumina and ceria", *Catalysis Today*, 123 (1–4), 224–234.
- [55] Srivastava V. C., (2012), "An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels", *Rsc Advances*, 2 (3), 759–783.
- [56] Fenouil L. A., Lynn S., (1995), "Study of calcium-based sorbents for high-temperature H₂S removal. 3. Comparison of calcium-based sorbents for coal gas desulfurization", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34 (7), 2343–2348.
- [57] Cheah S., Carpenter D. L., Magrini-Bair K. A., (2009), "Review of mid- to high-temperature sulfur sorbents for desulfurization of biomass- and coal-derived syngas", *Energy and Fuels*, 23 (11), 5291–5307.
- [58] Sisani E., Cinti G., Discepoli G., PENCHINI D., Desideri U., Marmottini F., (2014), "Adsorptive removal of H₂S in biogas conditions for high temperature fuel cell systems", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (36), 21753–21766.
- [59] Mescia D., Hernández S. P., Conoci A., Russo N., (2011), "MSW landfill biogas desulfurization", *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (13), 7884–7890.
- [60] Rouquerol J., Rouquerol F., Llewellyn P., Maurin G., Sing K. S. W., (2013), "Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications", Academic press.
- [61] Dąbrowski A., (2001), "Adsorption - From theory to practice", *Advances in Colloid and Interface Science*, 93 (1–3), 135–224.
- [62] Garces H. F., Galindo H. M., Garces L. J., Hunt J., Morey A., Suib S. L., (2010), "Low temperature H₂S dry-desulfurization with zinc oxide", *Microporous and Mesoporous Materials*, 127 (3), 190–197.
- [63] Elyassi B., Wahedi Y. Al, Rajabbeigi N., Kumar P., Jeong J. S., Zhang X., et al., (2014), "A high-performance adsorbent for hydrogen sulfide removal", *Microporous and Mesoporous Materials*, 190 152–155.
- [64] Tang M., Si J., Xia L., Wang J., Li X., Han W., et al., (2019), "Thermodynamic evaluation and experimental validation of candidate sulfur acceptors for reactive adsorption desulfurization adsorbent", *Fuel*, 257 115968.
- [65] Xie W., Chang L., Wang D., Xie K., Wall T., Yu J., (2010), "Removal of sulfur at high temperatures using iron-based sorbents supported on fine coal ash", *Fuel*, 89 (4), 868–873.

- [66] Karvan O., Atakül H., (2008), "Investigation of CuO/mesoporous SBA-15 sorbents for hot gas desulfurization", *Fuel Processing Technology*, 89 (9), 908–915.
- [67] Konttinen J. T., Zevenhoven C. A. P., Hupa M. M., (1997), "Hot gas desulfurization with zinc titanate sorbents in a fluidized bed. 1. Determination of sorbent particle conversion rate model parameters", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36 (6), 2332–2339.
- [68] Ben-Slimane R., Hepworth M. T., (1994), "Desulfurization of hot coal-derived fuel gases with manganese-based regenerable sorbents. 2. Regeneration and multicycle tests", *Energy & Fuels*, 8 (6), 1184–1191.
- [69] Ben-Slimane R., Hepworth M. T., (1995), "Desulfurization of hot coal-derived fuel gases with manganese-based regenerable sorbents. 3. Fixed-bed testing", *Energy & Fuels*, 9 (2), 372–378.
- [70] Lew S., Jothimurugesan K., Flytzani-Stephanopoulos M., (1989), "High-temperature hydrogen sulfide removal from fuel gases by regenerable zinc oxide-titanium dioxide sorbents", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 28 (5), 535–541.
- [71] Samokhvalov A., Tatarchuk B. J., (2011), "Characterization of active sites, determination of mechanisms of H₂S, COS and CS₂ sorption and regeneration of ZnO low-temperature sorbents: Past, current and perspectives", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (8), 3197–3209.
- [72] Ling L., Zhao Z., Wang B., Fan M., Zhang R., (2016), "Effects of CO and CO₂ on the desulfurization of H₂S using a ZnO sorbent: A density functional theory study", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18 (16), 11150–11156.
- [73] Sasaoka E., Taniguchi K., Hirano S., Uddin M. A., Kasaoka S., Sakata Y., (1995), "Catalytic Activity of ZnS Formed from Desulfurization Sorbent ZnO for Conversion of COS to H₂S", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34 (4), 1102–1106.
- [74] Portela R., Rubio-Marcos F., Leret P., Fernández J. F., Bañares M. A., Ávila P., (2015), "Nanostructured ZnO/sepiolite monolithic sorbents for H₂S removal", *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (3), 1306–1316.
- [75] Li F., Zhang Z., Ren X., Chang L., Bao W., (2011), "A preliminary study on the formation and removal of COS during hot coal gas desulfurization", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 33 (4), 327–334.
- [76] Naderi M., (2015), "Surface area: brunauer–emmett–teller (BET)", In: "Prog. Filtr. Sep.", Elsevier.
- [77] Dutta B. K., (2009), "Principles of mass transfer and separation processes", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 87 (5), 818–819.

- [78] Blander M., Milne T. A., Dayton D. C., Backman R., Blake D., Kühnel V., et al., (2001), "Equilibrium chemistry of biomass combustion: A round-robin set of calculations using available computer programs and databases", *Energy and Fuels*, 15 (2), 344–349.
- [79] Zuber C., Hochenauer C., Kienberger T., (2014), "Test of a hydrodesulfurization catalyst in a biomass tar removal process with catalytic steam reforming", *Applied Catalysis B: Environmental*, 156–157 62–71.

ÖZGEÇMİŞ

Cevdet Doğan 2011 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünü bitirdi. 2013 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde yüksek lisansa başlayıp 2015 yılında mezun oldu. Aynı yıl Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde doktora başladı. Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisli bölümünde 2013 yılından beri araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

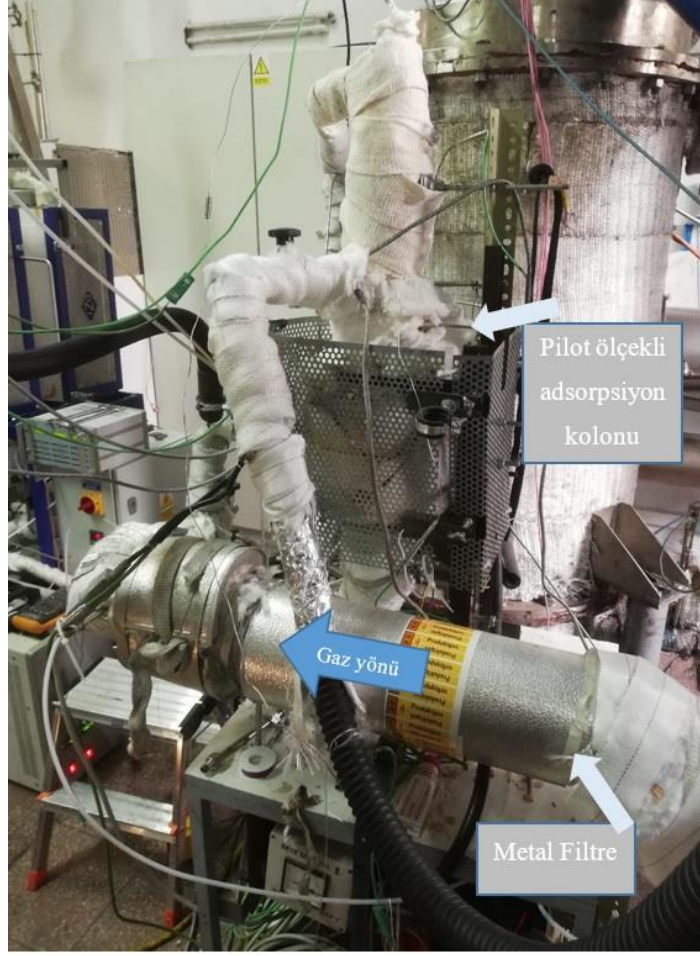
Dogan C., Martini S., Stefan Retschitzegger R., Çetin B., (2022) “The effect of the presence of water on sulfur removal capacity during H₂S removal from syngas using ZnO adsorbent”, Environmental Technology, DOI: 10.1080/09593330.2022.2073272

Ek B: Açıklamalar

Ek C: Diğer Ekler



Şekil C1.1: Hava üflemlili gazlaştırıcının fotoğrafı.



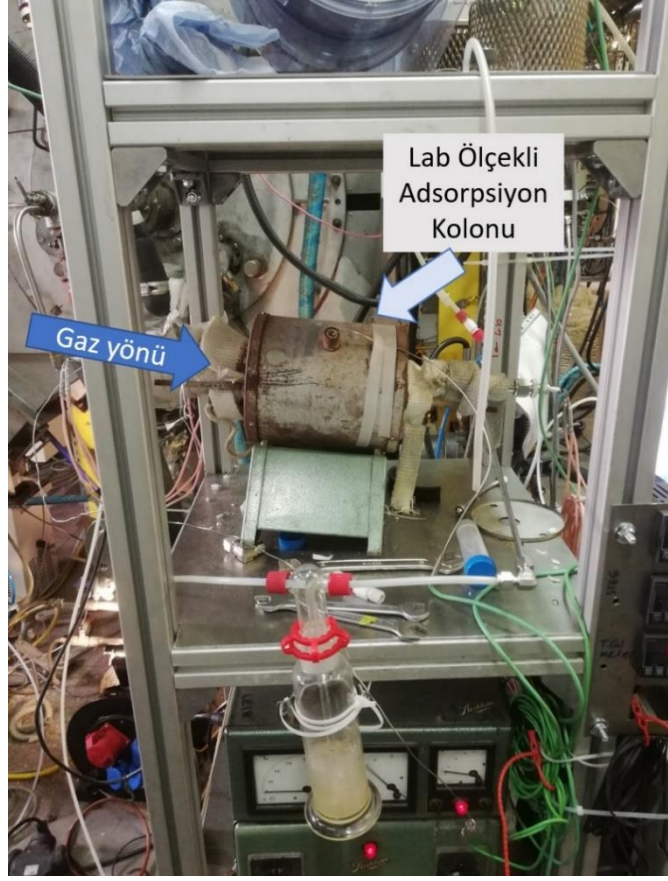
Şekil C1.2: Metal filtre ve pilot ölçekli adsorpsiyon kolonunun fotoğrafı.



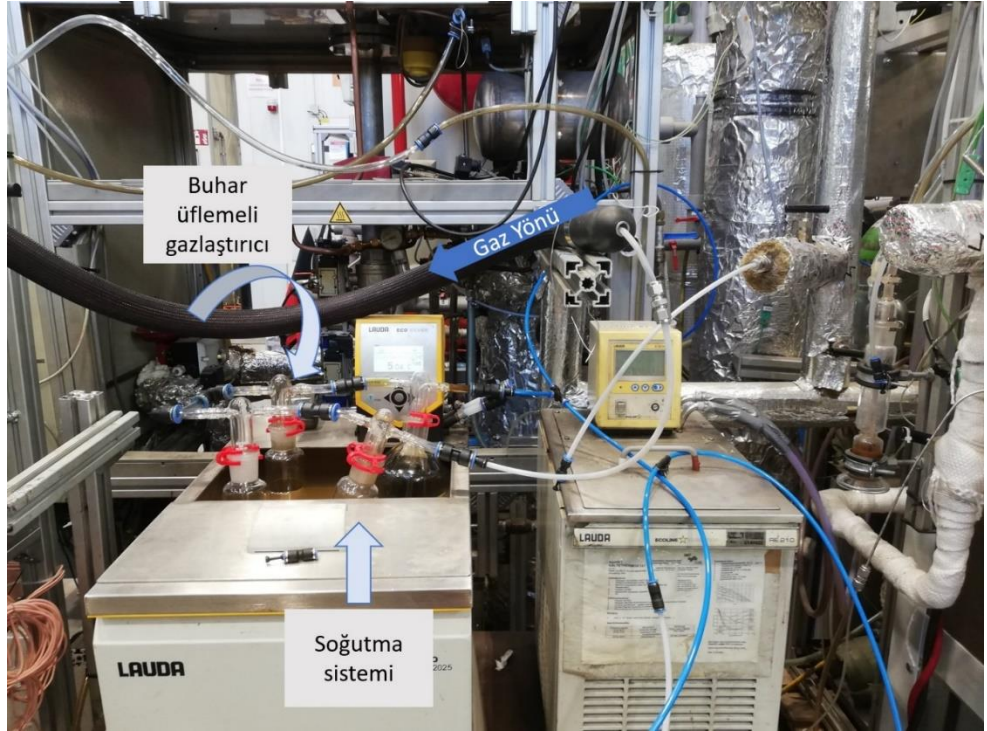
Şekil C1.3: Metal filtre ve pilot ölçekli adsorpsiyon kolonunun yandan görünüşü.



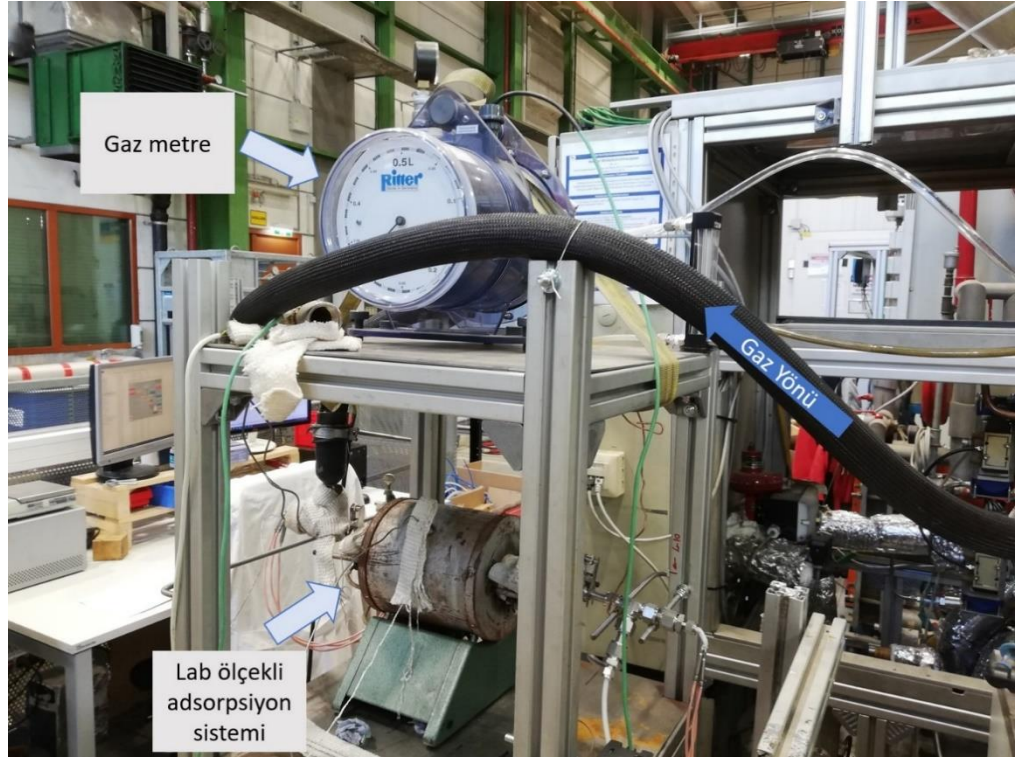
Şekil C1.4: Laboratuvar ölçekli kolon ve gaz metrenin fotoğrafı.



Şekil C1.5: Laboratuvar ölçekli kolonun fotoğrafı.



Şekil C1.6: Buhar üflemleri gazlaştırıcıda kullanılan gaz soğutma sisteminin fotoğrafı.



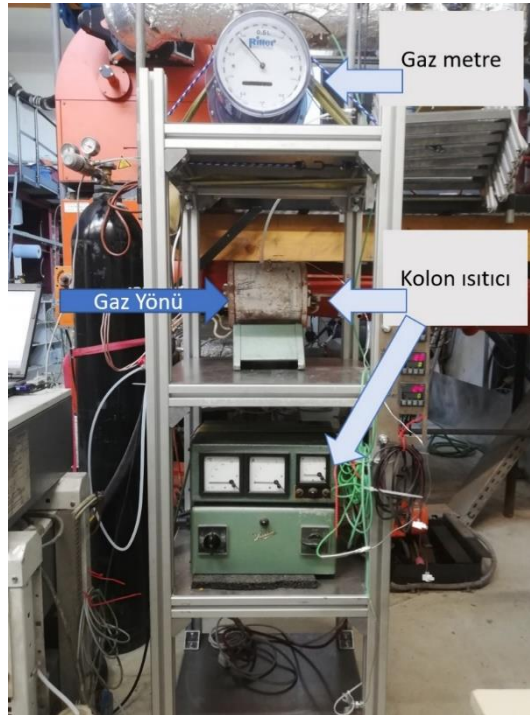
Şekil C1.7: Buhar üflemleri gazlaştırıcıda kullanılan laboratuvar ölçekli adsorpsiyon kolonu ve gaz metrenin fotoğrafı.



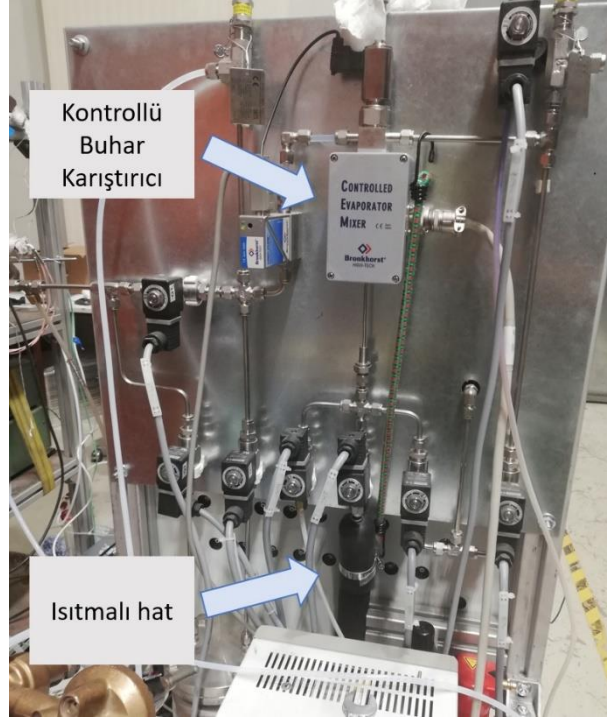
Şekil C1. 8: Ölçümlerde kullanılan Mikro GC'nin fotoğrafı.



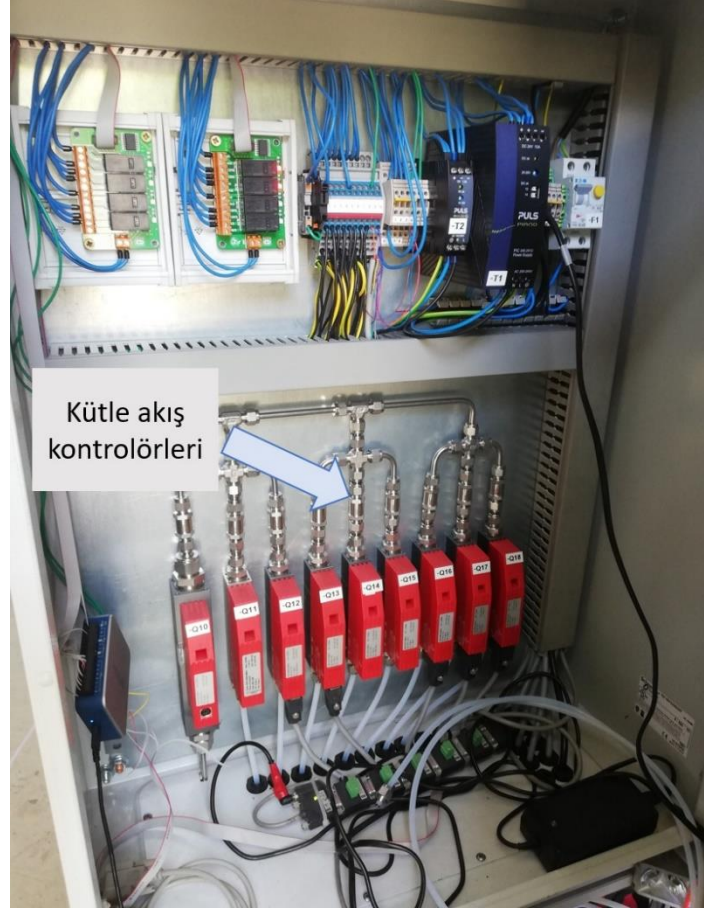
Şekil C1.9: Buhar üflemeli gazlaştırıcıda yapılan deney bitiminde kolunun fotoğrafı.



Şekil C1.10: Buhar üflemeli gazlaştırıcıda yapılan deneylerde kullanılan adsorpsiyon kolon ısıtıcısının fotoğrafı.



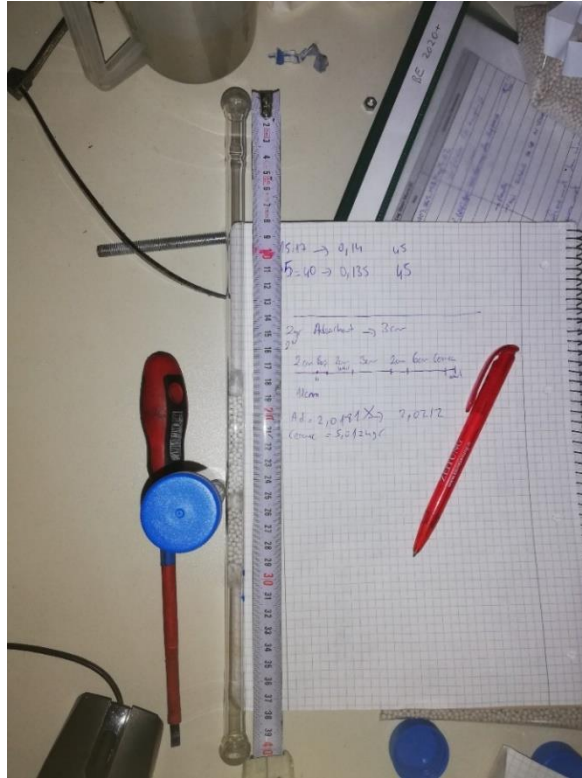
Şekil C1.11: Test gaz oluşturunun ön tarafı, kontrollü buhar karıştırıcının ve ısıtmalı hattın başlangıcının fotoğrafı.



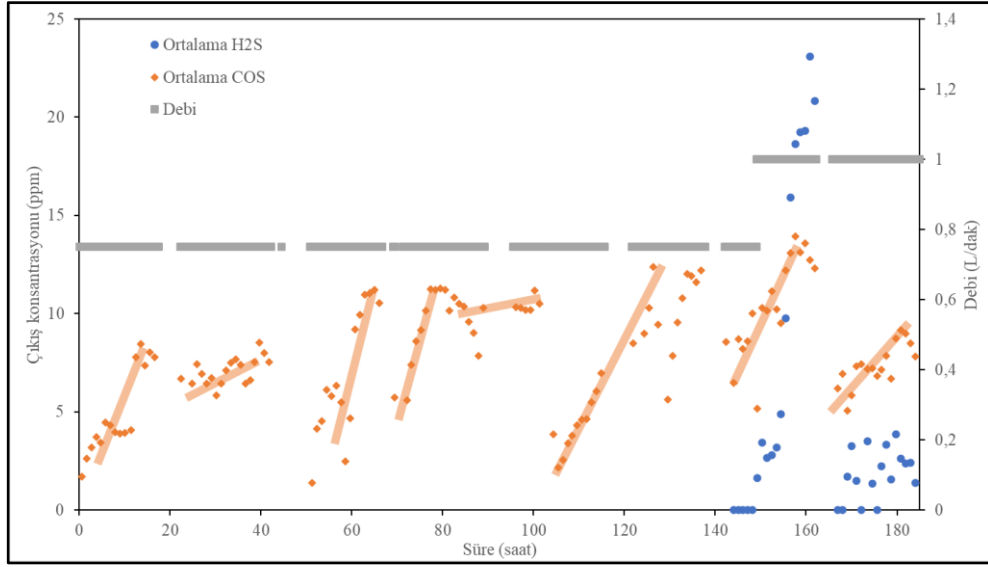
Şekil C1. 12 Test gaz oluşturunucuyu oluşturan kütle akış kontrolörlerinin fotoğrafı (arka tarafı).



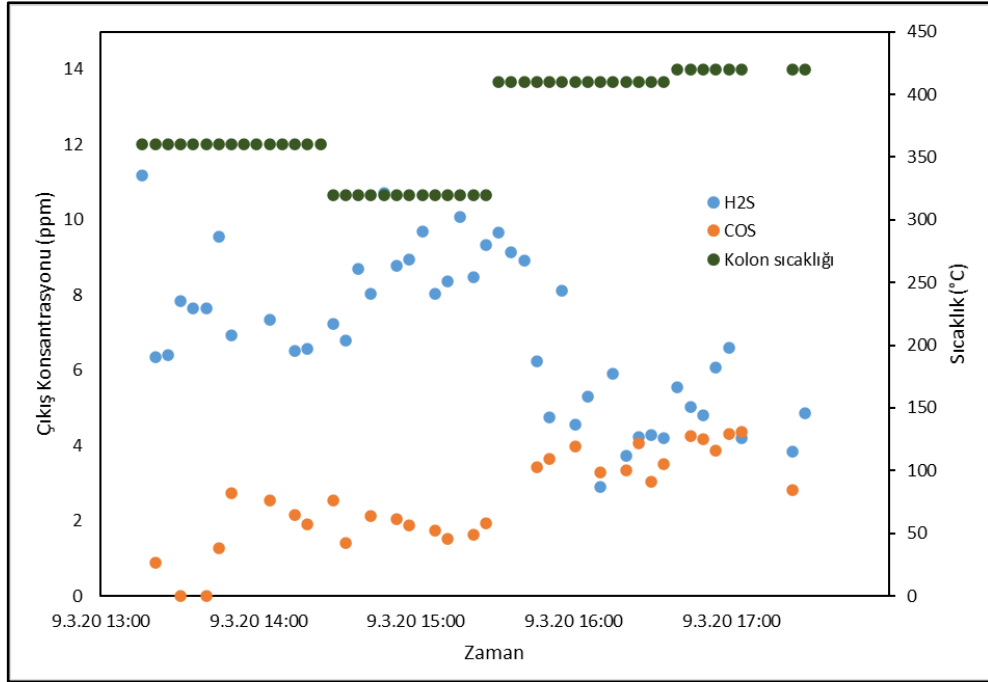
Şekil C1.13: Sentetik sentez gazı oluşturulması için kullanılan gaz tüpleri.



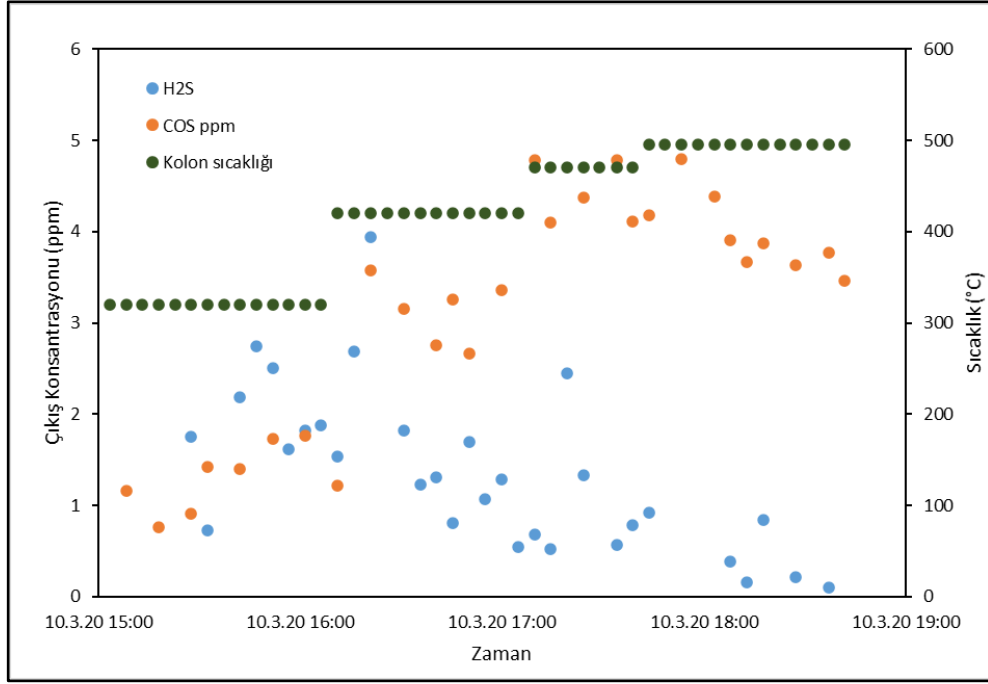
Şekil C1.14: Sentetik sentez gazı deneylerinde kullanılan laboratuvar ölçekli kuvars cam kolonun fotoğrafı.



Şekil C1.15: Hava üflemleri gazlaştırıcıda üretilmiş gerçek sentez gazı beslenen adsorpsiyon kolonunun (400°C'de 5 g ZnO) çıkışındaki sülfür konsantrasyonlarının zamana göre değişimi.



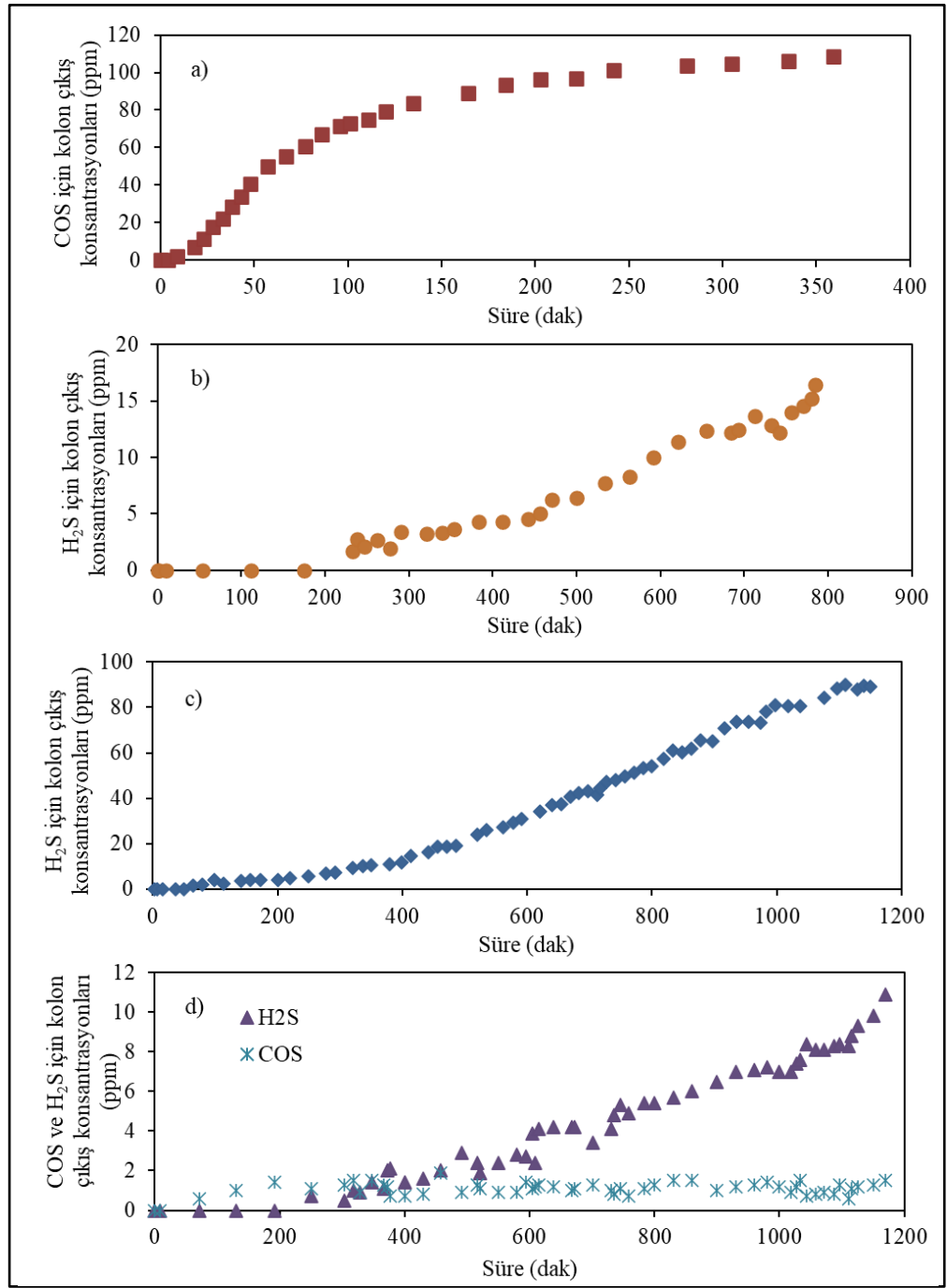
Şekil C1.16: Hava üflemleri gazlaştırıcıda üretilmiş gerçek sentez gazının 1,34 l/dak debi ile 2 g ZnO içeren adsorpsiyon kolonuna beslenmesi sonucunda kolon çıkışında farklı sıcaklıklarda elde edilen kararlı hal konsantrasyonları.



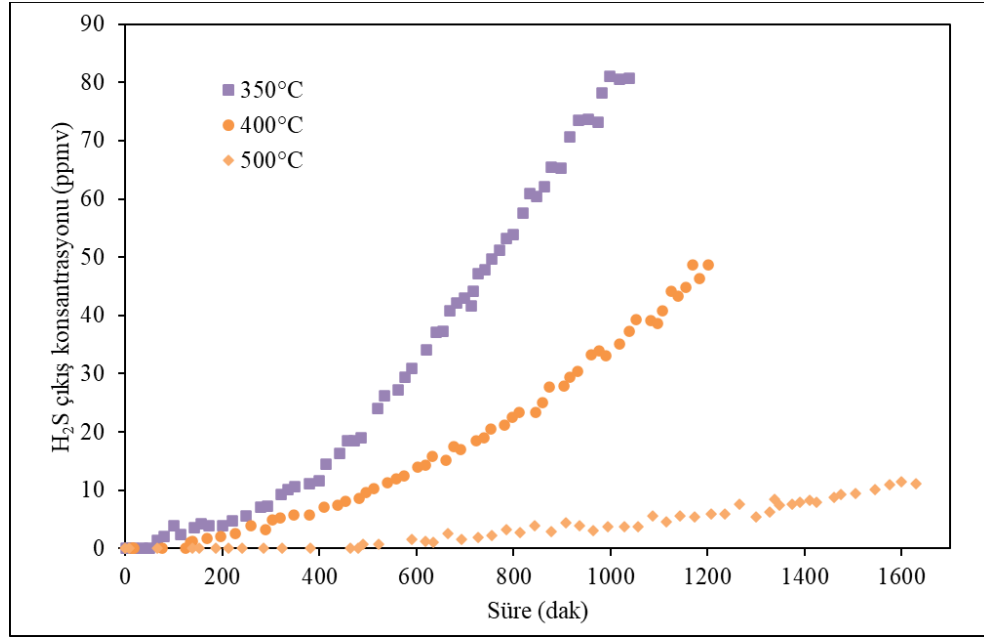
Şekil C1.17: Hava üflemleri gazlaştırıcıda üretilmiş gerçek sentez gazının 1,34 l/dak debi ile 2 g ZnO içeren adsorpsiyon kolonuna beslenmesi sonucunda kolon çıkışında farklı sıcaklıklarda elde edilen kararlı hal konsantrasyonları.



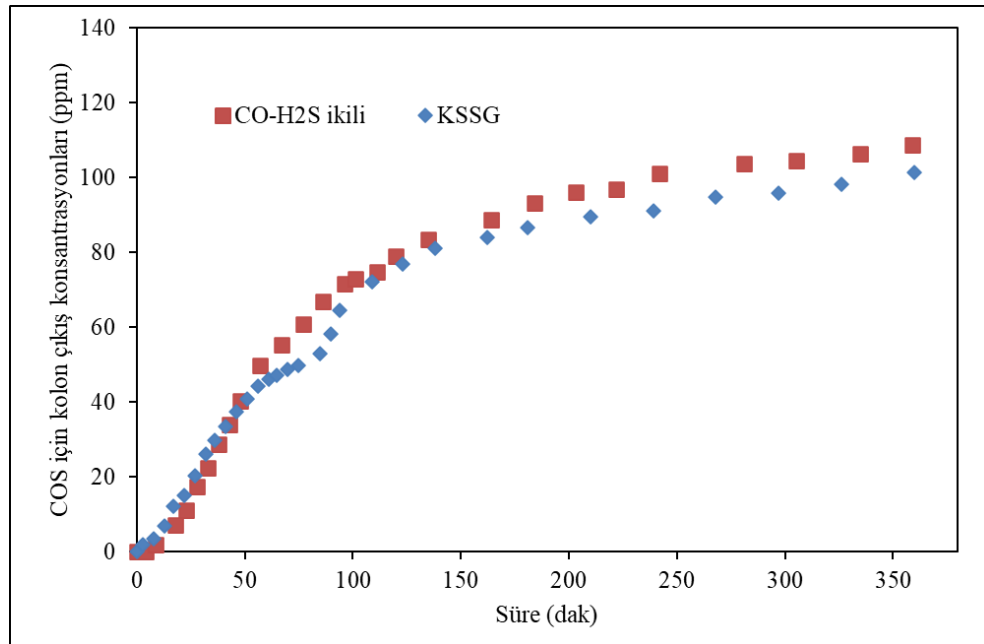
Şekil C1.18: Buhar üflemleri gazlaştırıcıda “kuru” sentez gazı ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyinin sonunda kolonun son halinin fotoğrafı.



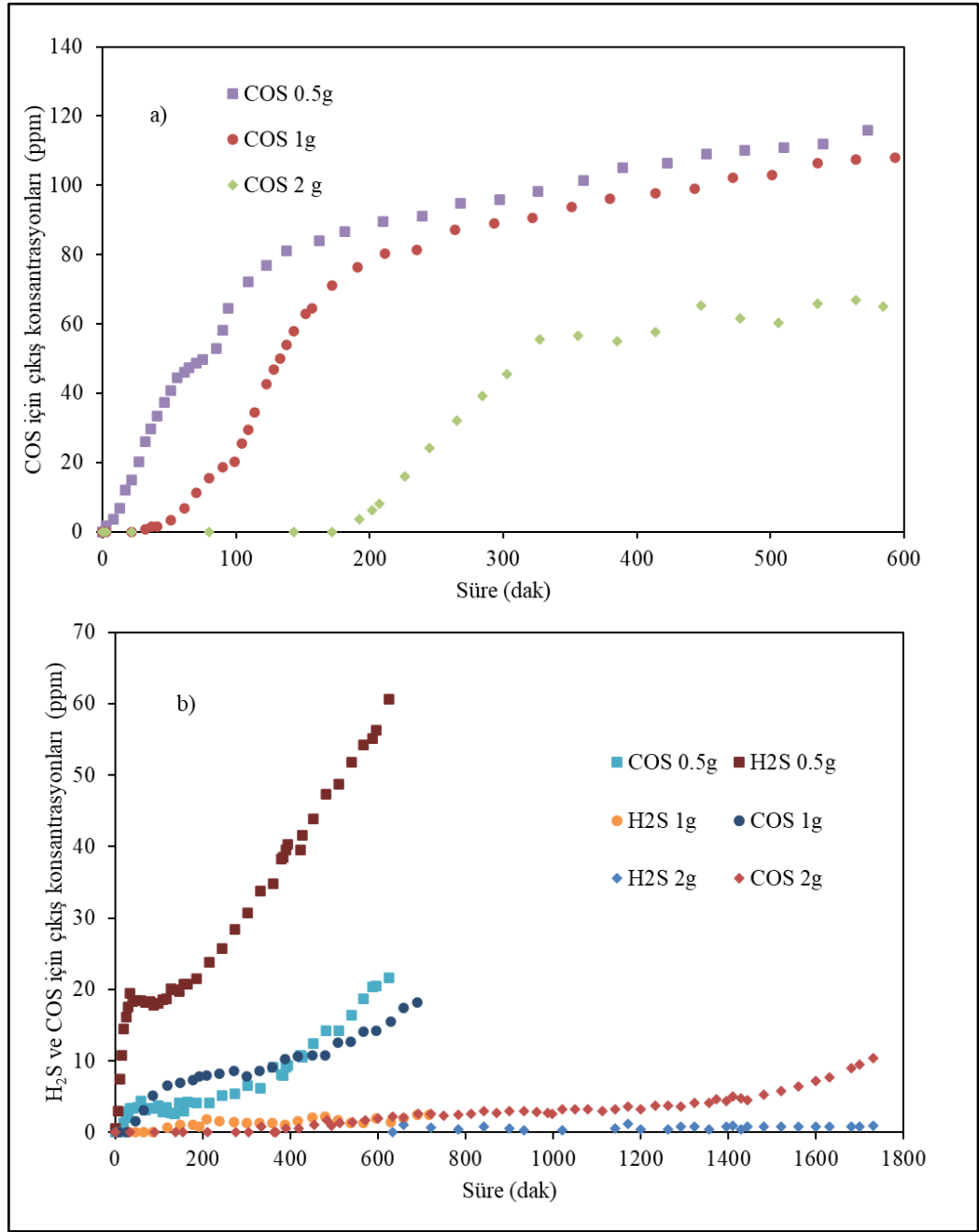
Şekil C1.19: Farklı ikili gaz karışımı için 350°C’de 0,5 l/dak debide ve 0,5 g adsorbant miktarında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyi sonucundaki kolon çıkış konsantrasyonları (a) CO-H₂S, (b) H₂-H₂S, (c) H₂O-H₂S ve (d) CO₂-H₂S.



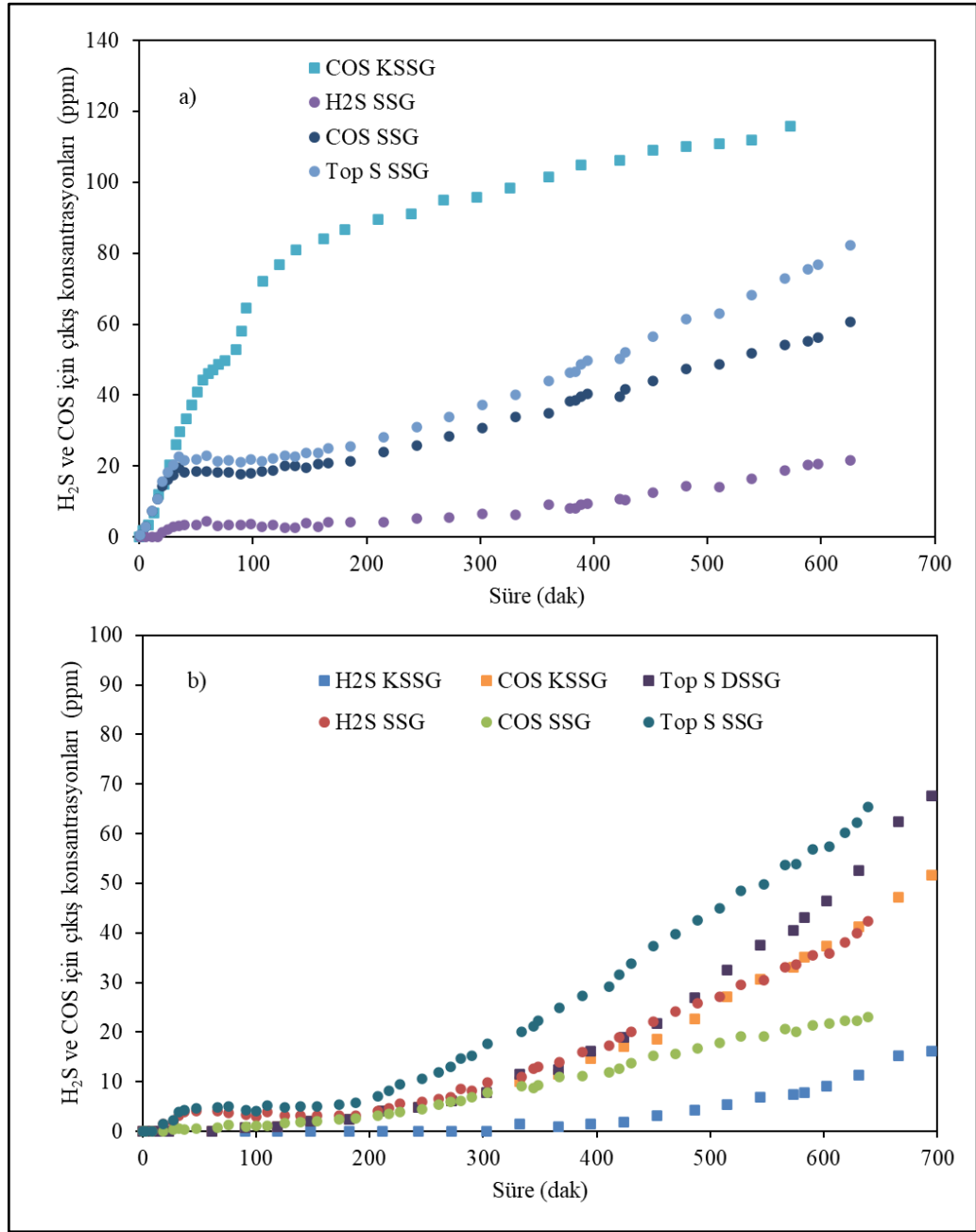
Şekil C1.20: H₂O-H₂S ikili gaz karışımları için H₂S çıkış konsantrasyonlarının 0.5 l/dak debide, 0,5 g ZnO miktarında farklı kolon sıcaklıklarında değişimi



Şekil C1.21: CO-H₂S ikili gaz karışımları ve KSSG için 0.5 l/dak debide, 0,5 g ZnO miktarında kolon çıkışındaki COS konsantrasyonlarının zamana göre değişimi.



Şekil C1.22: Gaz karışımları için 350°C’de 0,5 l/dak debiyle farklı adsorbent miktarlarında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerine ait kolon çıkış konsantrasyonlarının zamana göre değişimi a) KSSG, b) SSG.



Şekil C1.23: KSSG ve SSG gaz karışımları için’de 0,5 l/dak debiyle 0,5 g ZnO adsorbent miktarında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerine ait kolon çıkış konsantrasyonlarının zamana göre değişimi a) 350°C, b) 450°C.