

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOKÜTLENİN KULLANILDIĞI
TERMOKİMYASAL DÖNÜŞÜM PROSESLERİNİN
MODELLENMESİ VE EKSERJİ ANALİZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre Mühendisi ve Kimyager Kübra HACIOĞLU**

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2007

**BİYOKÜTLENİN KULLANILDIĞI TERMOKİMYASAL
DÖNÜŞÜM PROSESLERİNİN MODELLENMESİ VE
EKSERJİ ANALİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Çevre Mühendisi ve Kimyager Kübra HACIOĞLU
(506041008)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 Temmuz 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2007

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Hale GÜRBÜZ
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Selma TÜRKAY (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Bülent KESKİNLER (G.Y.T.E)

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Önerileri ve yol göstericiliğiyle bu tez çalışmasının oluşmasını sağlayan değerli Doç. Dr. Krzysztof Ptasiński'ye, bu çalışmada bana destek olan sevgili Anna Sues'e, değerli Dr. Mark Prins'e ve Eindhoven Teknik Üniversitesi'nin akademik kadrosuna teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Kendisini daima yanımda hissettiğim değerli hocam Doç. Dr. Hale Gürbüz'e katkılarından ve yardımlarından dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bana bu çalışmamda yardım eden değerli Martin Jurasik, Michiel van de Stelt ve Çevre Teknolojileri Grubu'ndaki Chaitanya Khare, Wouter Ewalts, Johan Dam, Almerinda Monte ve Tomas Haasterecht' e Eindhoven'daki zamanlarımı değerli hale getirdikleri için teşekkür ederim.

En son olarak da hayatım boyunca desteklerini ve ilgilerini esirgemeyen, bana şanslı olduğumu hissettiren annem İsmigül Hacıoğlu, ablam Ayşegül Hacıoğlu, teyzem Şehzade Mert'e, anneannem Bedriye Mert'e ve fiziksel olarak olmasa da daima yanımda hissettiğim babam Sami Hacıoğlu ve dedem Kamil Mert'e sonsuz teşekkürlerimi, minnetlerimi sunarım.

İstanbul, Haziran 2007

Kübra Hacıoğlu

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	x
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KATI ATIKLAR VE BİYİYAKITLAR	4
2.1 Katı Atıklar	4
2.2 Katı Atıkların Özellikleri	5
2.3 Katı Atık Arıtma Teknolojileri	11
2.4 Biyoyakıtlar	12
2.5 Biyoyakıt Örnekleri	12
2.5.1 Biyolojik olarak üretilmiş alkoller	13
2.5.2 Biyolojik olarak üretilmiş gazlar	14
2.5.3 Biyolojik olarak üretilmiş yağlar	14
2.5.4 Katı Biyoyakıtlar	14
2.6 Biyoyakıt Sentez Yöntemleri	14
3. KATI ATIKLARDAN BİYİYAKITLAR İÇİN TEKNOLOJİ SENARYOLARI	16
3.1 Gazlaştırma	16
3.1.1 Stokiyometri	19
3.1.2 Biyokütlenin gazlaştırılması	21
3.2 Fischer-Tropsch Sentezi	23
3.2.1 Stokiyometri ve ürünler	23
3.2.2 Fischer-Tropsch ürün dağılımları	26
3.2.3 ASF dağılımı	26
3.3 Metanlaşma ile Sentetik Doğal Gaz (SDG) Sentezi	28
3.3.1 Metanlaşma prosesi	29
4. ASPEN PLUS® SİMÜLASYONLARI	31
4.1 Gazlaştırma Simülasyonları	31
4.1.1 Hava ile gazlaştırma simülasyonu	33
4.1.2 Oksijen ile gazlaştırma simülasyonu	34
4.2 Fischer-Tropsch Prosesi Simülasyonları	35
4.3 Metanlaşma ile Sentetik Doğal Gaz Sentez Prosesi Simülasyonu	38
4.4 Hollanda/Slochteren' deki Doğal Gazın Bileşimi	39
5. EKSERJİ	41
5.1 Enerji Formlarının Sınıflandırılması	41
5.1.1 Düzenli enerji	41
5.1.2. Düzensiz enerji	42
5.2 Ekserji Kavramı	42
5.3 Kavramsal Çevre	43

5.4 Ekserji Bileşenleri	43
5.5 Bir Madde Akışının Ekserjisi	44
5.5.1 Ekserjinin kinetik ve potansiyel bileşenleri	45
5.5.2 Fiziksel ekserji	45
5.5.2.1 Fiziksel ekserjinin bileşenleri	46
5.5.2.2 Barin'in ifadesini kullanarak fiziksel ekserji hesaplaması	46
5.5.3 Kimyasal ekserji	47
5.5.3.1 Bir karışımın kimyasal ekserjisi	47
5.6 Termal Ekserji Akışı	48
5.7 Ekserji Dengesi	49
5.8 Biyokütlenin Ekserjisi	50
5.9 Ekserji Verimi	51
6. SONUÇLAR	56
6.1 Hava ile Gazlaştırma Prosesi Simülasyon Sonuçları	57
6.1.1 Kurutucu ünitesi olmadan hava ile gazlaştırma	57
6.1.2 Kurutucu ünitesi kullanılarak hava ile gazlaştırma	58
6.2 Oksijen ile Gazlaştırma Prosesi Simülasyon Sonuçları	59
6.2.1 Kurutucu ünitesi olmadan oksijen ile gazlaştırma	59
6.2.2 Kurutucu ünitesi kullanılarak oksijen ile gazlaştırma	61
6.3 Fischer-Tropsch (FT) Prosesi Simülasyon Sonuçları	61
6.4 Metanlaşma ile Sentetik Doğal Gaz (SDG) Sentez Prosesi Simülasyon Sonuçları	62
6.5 Üretilen Sentetik Doğal Gazın (SDG) Hollanda/Slochteren' deki Doğal Gaz ile Karşılaştırılması	64
7. VARGILAR VE ÖNERİLER	63
7.1 VARGILAR	63
7.2 ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR	66
EKLER	68
ÖZGEÇMİŞ	109

KISALTMALAR

HHV	Üst Isıl Değer
LHV	Alt Isıl Değer
LPG	Sıvılaştırılmış Doğal Gaz
CNG	Sıkıştırılmış Doğal Gaz
SDG	Sentetik Doğal Gaz
FT	Fischer-Tropsch
DSFT	Düşük Sıcaklıktaki Fischer-Tropsch Prosesi
YSFT	Yüksek Sıcaklıktaki Fischer-Tropsch Prosesi
ASF	<i>Anderson-Schultz-Flory Dağılım Modeli</i>

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 : Ham Katı Atıkların Tipik Sınıflandırma ve Bileşimleri.....	5
Tablo 2.2 : Atıkların Kısa Analizi ve Isıl Değerleri.....	6
Tablo 2.3 : Atıkların Element Analizi.....	7
Tablo 2.4 : Seçilen Katı Atık Bileşiminin Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması.....	8
Tablo 2.5 : Seçilen Katı Atık Bileşimi için Molekül Formülünün Hesaplanması.....	11
Tablo 2.6 : Biyoyakıt Sentez Metotları ve Elde Edilen Biyoyakıtlar.....	14
Tablo 3.1 : Gazlaştırma Tepkimeleri.....	20
Tablo 3.2 : FT Reaktöründe Gerçekleşen Tepkimeler.....	24
Tablo 3.3 : FT Prosesinden Ürünler.....	25
Tablo 4.1 : Hollanda/Slochteren'deki Doğal Gazın Özellikleri.....	39
Tablo 5.1 : Enerji, Entropi ve Ekserjinin Karşılaştırması.....	44
Tablo 6.1 : Hava ile Gazlaştırma Prosesinde Ürünlerin Ekserji Değerleri (Kurutucusuz).....	55
Tablo 6.2 : Hava ile Gazlaştırma Prosesinde Hesaplanan Verim Değerleri (Kurutucusuz).....	56
Tablo 6.3 : Kurutucu Ünitesi İçeren Hava ile Gazlaştırma Prosesinin Ürün Akımlarındaki Ekserji Değerleri.....	57
Tablo 6.4 : Kurutucu Ünitesi İçeren Hava ile Gazlaştırma Prosesinin Verimleri.....	57
Tablo 6.5 : Oksijen ile Gazlaştırma Prosesinde Ürünlerin Ekserji Değerleri (Kurutucusuz).....	58
Tablo 6.6 : Oksijen ile Gazlaştırma Prosesinde Hesaplanan Verim Değerleri (Kurutucusuz).....	58
Tablo 6.7 : Kurutucu Ünitesi İçeren Oksijen ile Gazlaştırma Prosesinin Ürün Akımlarındaki Ekserji Değerleri.....	59
Tablo 6.8 : Kurutucu Ünitesi İçeren Oksijen ile Gazlaştırma Prosesinin Verimleri.....	59
Tablo 6.9 : FT Prosesi için Ürünlerin Ekserji Değerleri.....	60
Tablo 6.10 : FT Prosesi için Verim Değerleri.....	60
Tablo 6.11 : Metanlaştırma ile SDG Sentez Prosesi için Ürünlerin Ekserji Değerleri.....	61
Tablo 6.12 : Metanlaştırma ile SDG Sentez Prosesi için Verim Değerleri.....	61
Tablo 6.13 : Üretilen SDG ile Hollanda/Slochteren' Deki Doğal Gazın Kıyaslanması.....	62

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1 : Biyokütle Kullanım Döngüsü.....	2
Şekil 2.1 : Element ve Kısa Yakıt Analizlerin Şematik Gösterimi.....	5
Şekil 2.2 : Katı Atık Bileşimlerinin Nem İçeriğinin Isıl Değerler Üzerine Etkisi.....	10
Şekil 2.3 : Çeşitli Yakıtların Isıl Değerleri.....	10
Şekil 3.1 : Gazlaştırma Prosesi.....	17
Şekil 3.2 : Gazlaştırma Yöntemleri.....	18
Şekil 3.3 : Gazlaştırma Aşamaları.....	22
Şekil 3.4 : Hidrokarbon Zinciri Kurulumu.....	25
Şekil 3.5 : Hidrokarbon Zincirinin Büyümesi ve Sona Ermesi.....	26
Şekil 3.6 : ASF Dağılımı ve Değişen Büyüme Olasılığıyla Ürün Dağılımı.....	28
Şekil 4.1 : Aspen Plus®'Da Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Genel Şeması.....	34
Şekil 4.2 : Aspen Plus®'Da Kurutucu Eklenecek Yapılan Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Genel Şeması.....	34
Şekil 4.3 : Aspen Plus®'Da Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Genel Şeması.....	35
Şekil 4.4 : Aspen Plus®'Da Kurutucu Eklenecek Yapılan Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Genel Şeması.....	35
Şekil 4.5 : Aspen Plus®'Da Fischer-Tropsch (Ft) Prosesi Simülasyonu Genel Şeması.....	36
Şekil 4.6 : Aspen Plus®'Da Metanlaşma ile Sentetik Doğal Gaz Elde Edilmesi Prosesinin Genel Şeması.....	40
Şekil 5.1 : Sabit Sistem Sınırlarından Geçen Madde Akışının Ekserji Bileşenleri.....	45
Şekil 5.2 : Ekserji Dengesinin Şematik Gösterimi.....	49

SEMBOL LİSTESİ

α	: Hidrokarbon Zinciri Büyüme Olasılığı
ϵ	: Sistemin Madde Akışının Toplam Ekserjisi (Spesifik Ekserji) (J/kg)
ϵ_k	: Kinetik Ekserji (J/kg)
ϵ_p	: Potansiyel Ekserji (J/kg)
ϵ_0	: Kimyasal Ekserji (J/kg)
ϵ_{ph}	: Fiziksel Ekserji (J/kg)
β	: Spesifik Ekserji Fonksiyonu
h	: Entalpi (J/g)
s	: Entropi (J/g.K)
$\epsilon^{\Delta T}$: Fiziksel Ekserji Termal Bileşeni (J/kg)
$\epsilon^{\Delta P}$: Fiziksel Ekserji Basınç Bileşeni (J/kg)
T_0	: Referans Sıcaklık (K) – Çevre Sıcaklığı
P_0	: Referans Basınç (bar) – Çevre Basıncı
C_p	: Sıcaklık Kapasitesi (KJ/kg.K)
R	: İdeal Gaz sabiti (KJ/kmol.K)
W	: İş (KJ)
W_{MAX}	: Maksimum İş (KJ)
W_x	: Şaft İş (KJ)
$\epsilon_{0,i}$: “i” bileşeninin Kimyasal Ekserjisi (J/kg)
$\mu_{0,i}$: Çevresel Şartlardaki “i” Türünün Kimyasal Potansiyeli
$\mu_{00,i}$: Durağan Şartlardaki “i” Türünün Kimyasal Potansiyeli
P_{00}	: Durağan Şartlardaki Kısmi Basınç (bar)
$\epsilon_{0,M}$: Karışımın Kimyasal Ekserjisi (J/kg)
x_i	: “i” Bileşeninin Mol Fraksiyonu
γ_i	: “i” Bileşeninin Aktivite Katsayısı
\dot{E}^Q	: Termal Ekserji Akışı (J/kg)
Q_r	: Isı Transfer Oranı
Tr	: Kontrol yüzeyi Sıcaklığı (K)
τ	: Carnot Verimliliği
E	: Ekserji Akım Hızı (Debisi) (KJ/h)
$E_{giriş}$: Giriş Akımının Ekserji Akışı (KJ/h)
$E_{çıkış}$: Çıkış Akımının Ekserji Akışı (KJ/h)
E^Q	: Isı Transferi ile Olan Ekserji Akışı (KJ/h)
E^W	: İş Transferi ile Olan Ekserji Akışı (KJ/h)

\dot{I}	: Tersinmezlik Hızı (İç Enerji Kaybı) (KJ/h)
$\Psi_{\text{KİMYASAL}}$: Kimyasal Ekserjiye Dayalı Verim
Ψ_{TOPLAM}	: Toplam Ekserjiye Dayalı Verim
$\Psi_{\text{KİMYASAL, FT}}$: Fischer-Tropsch Prosesinin Kimyasal Ekserjiye Dayalı Verimi
$\Psi_{\text{TOPLAM, G}}$: Gazlaştırma Prosesinin Toplam Ekserjiye Dayalı Verimi
$\Psi_{\text{TOPLAM, FT}}$: Fischer-Tropsch Prosesinin Toplam Ekserjiye Dayalı Verimi
$\Psi_{\text{TOPLAM, MTN}}$: Metanlaşma Prosesinin Toplam Ekserjiye Dayalı Verimi
$\Psi_{\text{KİMYASAL, KURUTUCU}}$: Kurutucu Eklenen Gazlaştırma Prosesinin Kimyasal Ekserjiye Dayalı Verimi
$\Psi_{\text{TOPLAM, KURUTUCU}}$: Kurutucu Eklenen Gazlaştırma Prosesinin Toplam Ekserjiye Dayalı Verimi

BİYOKÜTLENİN KULLANILDIĞI TERMOKİMYASAL DÖNÜŞÜM PROSESLERİNİN MODELLENMESİ VE EKSERJİ ANALİZİ

ÖZET

Son yıllarda, global ısınmaya bağlı olarak dünyadaki sıcaklık artışı dikkat çekici şekilde hızlanmıştır. İnsanların neden olduğu küresel ısınmanın, büyük ölçüde nedeni fosil enerji kaynakları olarak görülmektedir. Fosil enerji kaynaklarının kullanılması karbon dioksit ve sera gazları emisyonlarını arttırmakta ve böylelikle global ısınmaya neden olmaktadır. Global ısınmanın önlenmesi ve sera gazı emisyonlarının azaltılması için, fosil yakıtların yerine biyoenerjinin kullanılması çözüm yolu olarak görülmektedir. Biyoenerji biyokütleden elde edilir. Biyokütle dünyanın başlıca yenilenebilir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Biyokütle kaynakları çok çeşitli olmakla beraber, son zamanlarda katı atıkların biyokütle kaynağı olarak kullanılabilir olması gündeme gelmiştir. Katı atıklar negatif fiyatlı, bol miktarda bulunabilen yenilenebilir hammaddelerdir

Bu tez çalışmasında da, katı atıklar kullanılarak biyoyakıtların elde edilmesi için bazı teknolojiler incelenmiştir. Gazlaştırma, Fischer-Tropsch, ve metanlaştırma ile sentetik doğal gaz üretimi bu çalışmada seçilen teknolojilerdir. Fischer-Tropsch ve metanlaştırma ile sentetik doğal gaz üretimi prosesleri gazlaştırma prosesinden sonra uygulanmıştır. Gazlaştırma, katı yakıtın termal bozunma ile yanıcı gaza ya da karbon monoksit ve hidrojen açısından zengin gaz ürününe dönüşmesidir. Seçilen proseslerin simülasyonları Aspen Plus® programı kullanılarak yapılmıştır. Yapılan simülasyonlar yardımıyla kütle-enerji dengeleri kurulmuş ve bunlara göre proseslerin giriş ve çıkış akımlarının ekserjileri hesaplanmıştır. Hesaplanan ekserjilere göre ekserjetik verimlilikler belirlenmiştir. Ekserjetik verimlilik kimyasal ve toplam ekserjiye göre tanımlanmış ve sonuçlar değerlendirilerek verimliliği yüksek olan prosesler ve proses koşulları belirlenmiştir.

MODELING AND EXERGY ANALYSIS OF BIOMASS WASTE CONVERSION PROCESSES

SUMMARY

Carbon dioxide and greenhouse gases are increased by using fossil fuels and that causes global warming that result in the increase of the average temperature of the Earth. Bio-energy is already seen as one of the key options on shorter and medium term to mitigate greenhouse gases emissions and substitute fossil fuels. Bio-energy is derived from biomass. Biomass has been recognized as a major world renewable energy source and municipal solid wastes (MSW) can be used as biomass feedstock. They are negative priced, abundant and renewable feedstock.

In this study; some technologies are investigated to get bio-fuels by using municipal solid wastes. Gasification, Fischer-Tropsch synthesis and synthetic natural gas synthesis via methanation are chosen technologies in this thesis. Fischer-Tropsch and methanation processes are applied after gasification. Gasification is a process that converts carbonaceous materials, such as coal, petroleum, petroleum coke or biomass, into carbon monoxide, hydrogen and carbon dioxide. By using Aspen Plus® program, simulations of these processes are made. With assistance of these simulations mass-energy balances are established and exergy of the inlet and outlet streams are calculated according to these balances. Exergetic efficiencies are specified by calculated exergy values and defined for chemical and total exergy. Finally, results are evaluated and the most efficient processes and process conditions are determined.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

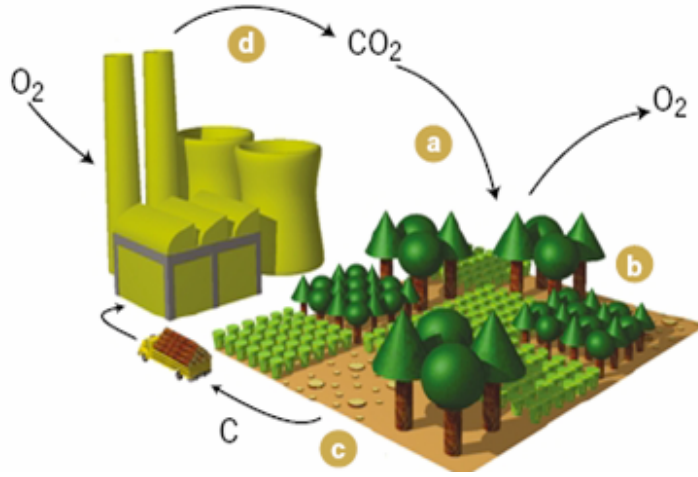
Son yıllarda, küresel ısınmaya bağlı olarak dünyadaki sıcaklık artışı dikkat çekici şekilde hızlanmıştır. İnsanların neden olduğu küresel ısınmanın, büyük ölçüde fosil yakıtların kullanımı sonucu salınan karbondioksit ve diğer sera gazlarından kaynaklandığı bilinmektedir.

Fosil yakıtların kullanımı, ormanların azalması ve tarımsal üretim nedeniyle sera etkisi yapan gazların atmosferdeki miktarları artmıştır. Geçtiğimiz yüzyılda, Dünya'daki enerji tüketimi 17 kat artmıştır ve bu tüketimin büyük ölçüde fosil yakıtlara bağlı olduğu bilinmektedir. Bilim adamlarına göre, şu andaki tüketim hızı ile Dünya'daki petrol rezervleri 50 yıldan daha az bir sürede tükenecektir [1]. Bu nedenle, gelişmiş ülkelerde fiyat açısından fosil yakıtlarla rekabet edebilecek biyoyakıtların kullanımına olanak sağlayacak, etkin "biyoenerji dönüşüm teknolojileri"nin geliştirilmesi ve uygulanması yönünde artan bir eğilim vardır. Bu eğilimde, yaşanan çevresel felaketlerin sonucunda giderek artan çevresel bilincin payı büyüktür.

Şu andaki küresel ısınma problemi ve yakın gelecekte petrol ve doğal gaz rezervlerinin iyice azalmasıyla ortaya çıkacak problemler nedeniyle, sürdürülebilir enerji teknolojilerinin geliştirilmesi ve uygulanması en acil ve zorunlu bir strateji olarak gündemdedir.

Biyokütleden elde edilen enerji olarak tanımlanan biyoenerji, rüzgar ve güneş enerjisi gibi diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına kıyasla birçok üstünlüğe sahiptir. Rüzgar ve güneş enerjisinin başlıca dezavantajı, elde edilebilirliğinin yere ve zamana bağlı olarak değişimi nedeniyle sürdürülebilirliğinin ve kontrolünün sağlanmasındaki zorluklardır [2].

Biyoenerjinin termokimyasal dönüşüm teknolojileri, biyoteknoloji, yerbilimi gibi teknolojik alanlarla ve enerji, tarım ve atık yönetimi politikalarıyla da bağlantılı olması; ayrıca yenilenebilir bir kaynak olması, fosil yakıtlara alternatif olarak en önemli kaynak olarak görülmesine neden olmuştur.



Şekil 1.1: Biyokütle Kullanım Döngüsü

Biyoenjeri üretimi için hammadde olan biyoyakıtların fosil yakıtlara göre en önemli üstünlüğü, yanma sonucu oluşan CO₂'nin bitkiler tarafından kullanılarak şu andaki biyolojik döngüye katılmasıdır (Şekil 1.1).

Günümüzde Avrupa'da hem ulusal düzeyde, hem de birlik düzeyinde biyoenjeri üretim ve tüketiminin yaygınlaştırılması ve ilgili teknolojilerin geliştirilmesi ağırlıklı olarak gündemdedir. Avrupa'da her ülke enerji ve çevre politikalarının içine biyoenjeriyi katmaktadır. Biyokütle olarak kullanılacak hammaddelerin üretimi veya mevcut kaynakların kullanımı genellikle tarım politikalarına bağlanmıştır. Avrupa Birliği için biyoenjeri hedefleri saptanmıştır ve 2010 yılında birliğin enerji ihtiyacının %10'unun biyokütleden karşılanması planlanmıştır [3].

Biyoenjeri üretiminde kullanılan biyokütle canlı organizmalardan elde edilen biyolojik maddeler olup, temel kaynakları bitkisel veya hayvansal kökenli olabilir. Başlıca biyokütle kaynakları:

1. Tarım ve orman ürünleri
2. Enerji mahsulleri
3. Atıklar şeklinde sınıflandırılabilir.

Bu sınıflandırma içinde yer alan atıklar ise, tarımsal atıklar, hayvansal atıklar, odun ve ahşap malzeme üretim atıkları, gıda üretim atıkları ve diğer katı atıklardır.

Fosil yakıtların tüketimini azaltacak olan biyokütlenin cazip bir enerji hammaddesi olmasına neden olan üstünlükler:

1. Yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak sürdürülebilirliği
2. Çevre kirliliğinin azaltılmasındaki yararları:

- Biyolojik bozunabilirliği
- Atmosferde CO₂ birikimine katkıda bulunmaması
- Kükürt içeriğinin düşük olması
- Küresel ısınmaya neden olan sera gazlarının oluşumunu azaltması
- Atık hacimlerinin azalmasına katkısı

3. Yakıt üretimi ve tarımsal üretim için ekonomik potansiyel yaratması

4. Ulusal kaynaklara bağlı olarak üretilebilirliği nedeniyle dışa bağımlılığı azaltıp, enerji ve buna bağlı tüm alanlarda ulusal güvenceyi artırması şeklinde özetlenebilir.

Bu gelişmeler dikkate alınarak, bu çalışmada bileşimi belli bir katı atıktan biyoyakıt ve sentetik doğal gaz üretiminde kullanılacak bazı üretim proseslerinin ekserji verimlilikleri incelenerek, seçilen katı yakıt için verimliliği en yüksek olan proseslerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışma, seçilen proseslerin Aspen Plus® programı ile simülasyonu ve elde edilen simülasyon sonuçlarından ekserji analizinin yapılmasını içermektedir.

Çalışmada seçilen katı atık bileşimi Hollanda Enerji Enstitüsü'nün hazırladığı Phyllis.nl veri tabanında verilen ve çalışmanın gerçekleştirildiği ülke için tipik belediye evsel atık bileşimi olarak seçilmiştir. Bileşimle ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 2'de verilmektedir. Çalışmada seçilen prosesler ise:

- Hava ile gazlaştırma prosesi
- Oksijen ile gazlaştırma prosesi
- Gazlaştırma + Fischer Tropsch Sentezi
- Gazlaştırma + Metanlaştırma prosesi

olup, bu prosesler için ekserji verimliliği:

- Kimyasal ekserji analizine dayanan verimlilik
- Termal enerji akışını da içeren toplam ekserji analizine dayanan verimlilik şeklinde gerçekleştirilerek, verimlilik açısından uygun prosesler belirlenmiştir.

2. KATI ATIKLAR VE BİYOYAKITLAR

2.1 Katı Atıklar

Katı atıklar negatif fiyatlı, bol miktarda bulunabilen yenilenebilir hammaddelerdir. Katı atıkların bileşimi toplumdan topluma biraz farklılık göstermekle birlikte genelde benzerdir. Katı atıkların tipik sınıflandırmaları ve bileşimleri Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Katı atıklar ağırlıklı olarak evsel atıkları kapsarlar, fakat bazen belediyelerce toplanmış ticari atıkları da içerebilirler. Katı ya da yarı-katı halde bulunurlar ve genellikle endüstriyel tehlikeli atıkları kapsamazlar. Özetle, katı atıklar ayrılamayan veya yeniden işlenemeyen materyalleri kapsayan evsel atıklar olarak tanımlanabilir.

Genel olarak 5 çeşit olarak gruplandırılırlar.

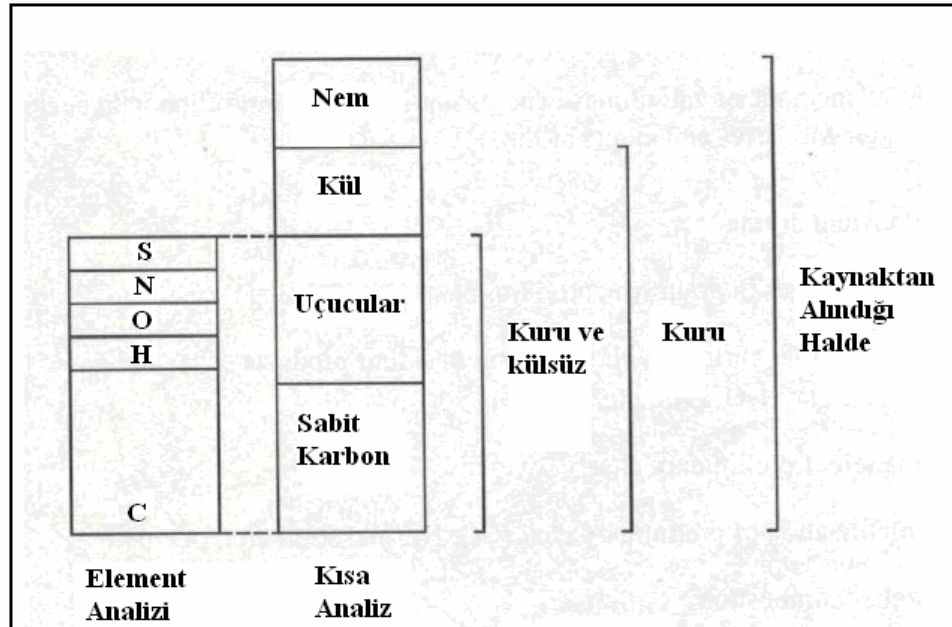
- *Biyolojik olarak ayrıştırılabilen atıklar:* Yemek ve mutfak artıkları, yeşil atıklar, ve geri dönüştürülebilir gruba da giren kağıt.
- *Geri dönüştürülebilir atıklar:* Kağıt, cam şişeler, konserve kutuları, diğer metalik ve bazı plastik malzemeler, vb.
- *İnert Atıklar:* İnşaat yıkım ve enkaz atıkları, çamurlar, kaya parçaları.
- *Kompozit Atıklar:* Giyecek atıkları, tetra pak ambalajları, ve oyuncaklar gibi plastik atıklar.
- *Toksik Atıklar ve Evsel Tehlikeli Atıklar:* İlaçlar, boyalar, kimyasallar, ampuller, floresan tüpleri, sprey kutuları, suni gübreler ve böcek ilacı kapları, piller, ayakkabı cilaları, vb.

Tablo 2.1: Ham Katı Atıkların Tipik Sınıflandırma ve Bileşimleri

Ham Katı Atık Bileşenleri	Bileşim, %
Kağıt	43
Plastik	3
Kauçuk ve Deri	2
Odun	3
Tekstil	3
Bahçe çöpleri	10
Yiyecek	10
Cam ve Seramik	9
Demir içeren metaller	6
Demir içermeyen metaller	1
Diğer	10
TOPLAM	100

2.2 Katı Atıkların Özellikleri

Katı atıkların özellikleri 2 yakıt analiz yöntemiyle tanımlanabilir. Bunlar; 1. Kısa (Proximate) Analiz ve 2. Element (Ultimate) Analizlerdir. Bu analizler Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmişlerdir.



Şekil 2.1: Element ve Kısa Yakıt Analizlerin Şematik Gösterimi

Kısa Analiz:

$$\text{NEM} + \text{UÇUCU MADDE} + \text{SABİT KARBON} + \text{KÜL} = \%100$$

Element Analizi:

KARBON (C), HİDROJEN (H), AZOT (N), KÜKÜRT (S), KLOR (Cl), OKSİJEN (O), SODYUM (Na), POTASYUM (K), MAGNEZYUM (Mg), KALSİYUM (Ca), VB.

Yaygın olarak kullanılan tanımı:

$$\text{C} + \text{H} + \text{N} + \text{S} + \text{O} + \text{KÜL} = \%100$$

Hollanda Enerji Enstitüsü'nün hazırladığı Phyllis.nl veritabanından alınan bazı katı atık tipleri için kısa ve element analizi verileri Tablo 2.2 ve 2.3'de verilmiştir [4].

Tablo 2.2: Atıkların Kısa analizi ve Isıl Değerleri [4]

ATIKLAR	KISA ANALİZ				
	Nem	Uçucu Madde	Kül	Üst Isıl Değer (HHV)	Alt Isıl Değer (LHV)
	%ağırlık (yaş)	%ağırlık (kuru ve külsüz)	%ağırlık (kuru)	kJ/kg (kuru ve külsüz)	kJ/kg (kuru ve külsüz)
Katı Atık + Plastik/Karton	27,3	90,3	20,8	25136	24140
Katı Atık - Plastik/Karton	30,7	87,1	25,7	22243	21333
Atıklardan Türetilen Yakıt	15,1	86,7	17,6	22668	21073
Plastik	10,0	-	4,4	44029	40986
Yağ	-	-	5,0	-	-
Tarımsal Atıklar	36,2	63,1	9,7	-	-
Organik Atıklar	26,6	84,9	10,6	21030	19089
Yaprak/ Kabuk/ Çekirdek	10,0	76,7	5,7	20424	19055
Gübre	43,1	80,4	28,5	20251	18845
Çamur	32,0	87,7	34,8	21091	19782
ORTALAMA	25,7	82,1	16,3	24609	23038

Tablo 2.3: Atıkların Element Analizi [4]

ATIKLAR	ELEMENT ANALİZİ					
	C	H	O	N	S	Cl
	%ağırlık (kuru ve külsüz)	%ağırlık (kuru ve külsüz)	%ağırlık (kuru ve külsüz)	%ağırlık (kuru ve külsüz)	%ağırlık (kuru ve külsüz)	%ağırlık (kuru ve külsüz)
Katı Atık + Plastik/Karton	55,7	7,29	32,3	1,03	0,4	1,011
Katı Atık - Plastik/Karton	51,6	6,34	32,3	1,16	0,45	1,211
Atıklardan Türetilen Yakıt	51,3	7,31	38,0	0,81	0,43	0,658
Plastik	84,8	13,95	-	0,12	0,01	0,213
Yağ	-	-	-	-	-	-
Tarımsal Atıklar	45,7	4,6	49,5	3,09	0,43	-
Organik Atıklar	49,8	6,56	41,5	2,31	0,68	0,318
Yaprak/ Kabuk/ Çekirdek	50,2	6,16	42,6	1,12	0,16	0,086
Gübre	46,4	6,44	36,1	5,3	0,76	1,031
Çamur	50,3	7,17	35,1	5,32	1,78	0,287
ORTALAMA	54,0	7,31	38,4	2,2511	0,57	0,602

Bu çalışmada Aspen Plus® simülasyonları “Katı Atık + Plastik/Karton” bileşimi kullanılarak yapılmıştır.

Seçilen katı atık bileşimi (Katı Atık + Plastik/Karton), diğer bazı yakıtlar ile Tablo 2.4’de karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmadan kısa analiz sonuçlarının farklı olmasına karşın element analiz sonuçlarının daha benzer olduğu görülmektedir. Element analizindeki farklılıklar karbon ve oksijen içeriklerinde daha belirgindir.

Tablo 2.4: Seçilen Katı Atık Bileşiminin Diğer Yakıtlarla Karşılaştırılması

BİLEŞENLER	Birim	Katı Atıklar (+ plastik)	Fosil Yakıtlar	Turba Kömürü	Kömür	Doğal Gaz	Petrol
KISA ANALİZ							
Nem	%ağırlık (yaş)	27,3	8,7	21,5	7,9	0	0,1
Uçucu Madde	%ağırlık (kuru ve külsüz)	90,3	53,2	75,5	39,9	100	99,5
Kül	%ağırlık (kuru)	20,8	9,1	5	11,1	0	5,5
HHV	kJ/kg (kuru ve külsüz)	25136	32465	23939	31712	50571	41220
LHV	kJ/kg (kuru ve külsüz)	24140	30999	22635	30604	46068	38646
Element Analizi							
C	%ağırlık (kuru ve külsüz)	55,7	75,8	56,7	79	71,7	82,8
H	%ağırlık (kuru ve külsüz)	7,29	6,66	6,03	5,05	20,63	11,42
O	%ağırlık (kuru ve külsüz)	32,3	16,2	35,8	13,9	1,5	5
N	%ağırlık (kuru ve külsüz)	1,03	1,69	1,7	1,48	21,56	0,36
S	%ağırlık (kuru ve külsüz)	0,4	1,4	0,2	1,66	-	1,45
Cl	%ağırlık (kuru ve külsüz)	1,011	0,118	0,035	0,125	-	0,338

Katı atığın ısısal içeriği, içerisindeki yakılabilir organik madde ve nem konsantrasyonlarına bağlıdır. Ham katı atıktaki nem miktarı ortalama %25,7'dir [4].

Yanma reaksiyonları sonucu oluşan ısı iki şekilde açıklanabilir. Bunlar üst ısıl değer (Higher Heating Value – HHV) ve alt ısıl değer (Lower Heating Value – LHV) dir. Üst ısıl değer yanma ısısının sıvı haldeki suya göre, alt ısıl değer ise yanma ısısının buhar haldeki suya göre hesaplanmış halidir.

Yakıtların (biyokütlenin) kimyasal bileşimi bilindiğinde üst ısıl değer, HHV, çeşitli formüller kullanılarak hesaplanabilir. Bu çalışmada Channiwala & Parikh [5] tarafından verilen (2.1) eşitliğindeki formül kullanılarak seçilen katı atık bileşimi (Katı Atık + Plastik/Karton) için üst ısıl değer,HHV, hesaplanmıştır.

$$HHV = 0,3491 \cdot C + 1,1783 \cdot H + 0,1005 \cdot S - 0,1034 \cdot O - 0,0151 \cdot N - 0,0211 \cdot ASH$$

(2.1)

Bu formülde; HHV = Üst ısıl değer (MJ/kg).

C = Katı atıkta kuru bazdaki elementel karbonun ağırlık yüzdesi.

H = Katı atıkta kuru bazdaki elementel hidrojenin ağırlık yüzdesi.

S = Katı atıkta kuru bazdaki elementel kükürdün ağırlık yüzdesi.

O = Katı atıkta kuru bazdaki elementel oksijenin ağırlık yüzdesi.

N = Katı atıkta kuru bazdaki elementel azotun ağırlık yüzdesi.

Üst ısıl değer (HHV) hesaplanması ayrıntılı olarak Ek–A 'de verilmiştir. Seçilen katı atık bileşimi için HHV, 25474 kJ/kg olarak hesaplanmıştır.

Alt ısıl değer de, LHV, yakıtın (biyokütlenin) kimyasal bileşimi bilindiğinde çeşitli formüllerle hesaplanabilir. Bu çalışmada alt ısıl değer C. Finet [6] tarafından verilen (2.2) eşitliğindeki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$LHV = HHV \cdot (1 - H_2O_i) - 2440 \cdot (H_2O_i + 9 \cdot H_i)$$

(2.2)

Bu formülde; LHV = Alt ısıl değer (KJ/kg)

HHV = Üst ısıl değer (KJ/kg)

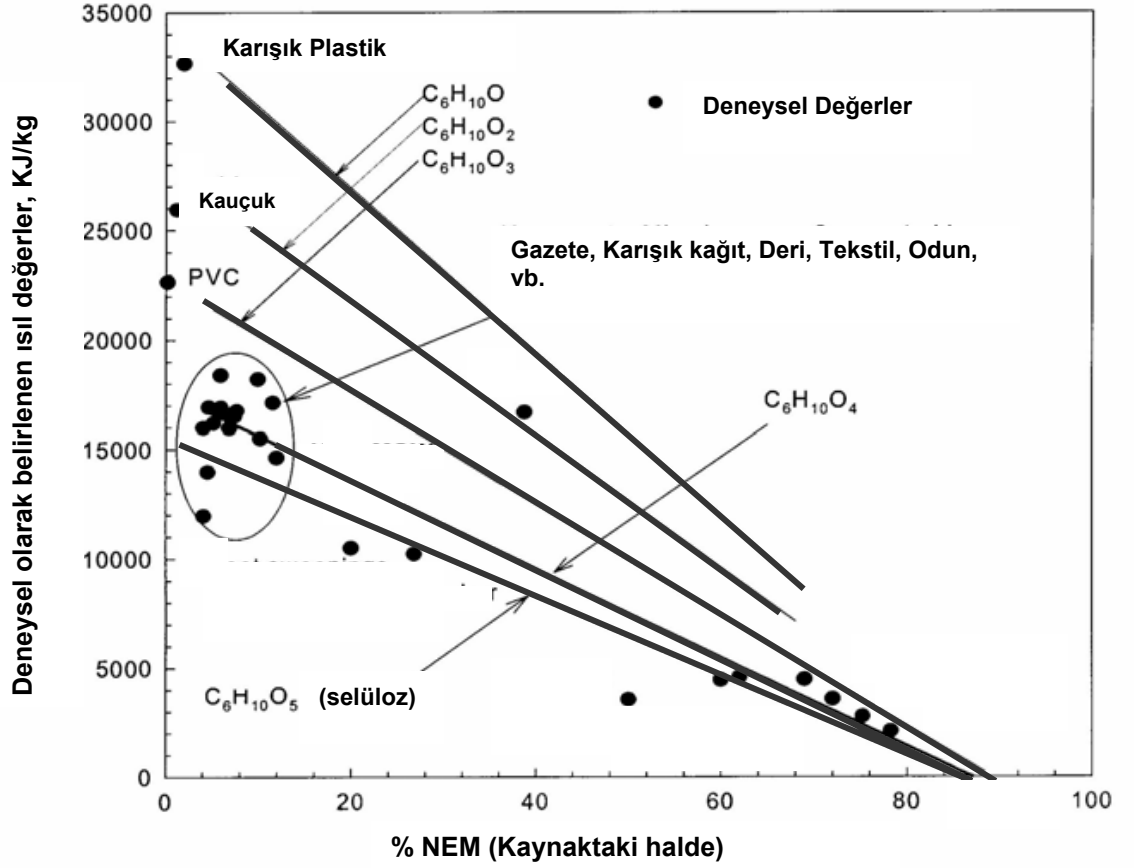
H₂O_i = Yakıtın (Biyokütle) nemi (% Ağırlık)

H_i = Yakıtın (Biyokütle) hidrojen içeriği (% Ağırlık)

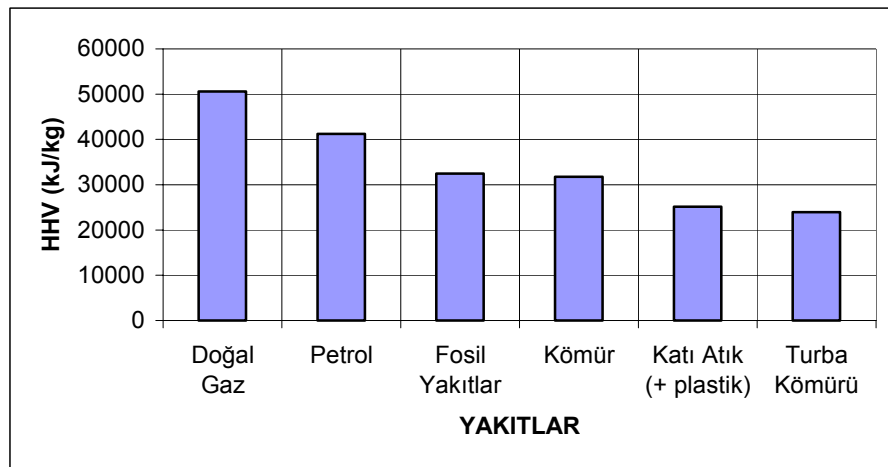
Alt ısıl değer (LHV) hesaplanması yine ayrıntılı olarak Ek–A 'de verilmiştir. Seçilen katı atık bileşimi için LHV, 16255 kJ/kg olarak hesaplanmıştır.

Katı atıkların ısıl değerlerinin, nem içeriği ve bileşime bağlı olarak değişimi Şekil 2.2' de gösterilmiştir. Şekildeki noktalar deneysel verileri, düz çizgiler ise çeşitli organik bileşimler için termokimyasal hesaplamaları göstermektedir [7]. Şekilde verilen değerlerden, kauçuk ve plastik karışımlarının katı atığın yüksek ısıl değerlere

ulaşmasına katkıda buldukları görülebilir. Nem içeriği yüksek yiyecek ve bahçe atıkları ise düşük ısıl değerlere sahiptirler ve bu ürünler gazlaştırma veya yakmadan çok kompostlaştırma için daha uygundur.



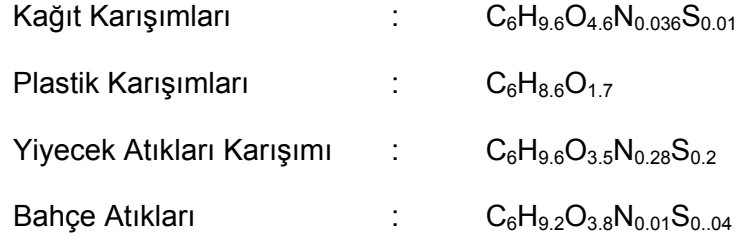
Şekil 2.2: Katı Atık Bileşimlerinin Nem İçeriğinin Isıl Değerler Üzerine Etkisi [7]



Şekil 2.3: Çeşitli Yakıtların Isıl Değerleri [4]

Çeşitli yakıtların üst ısıl değerleri Şekil 2.3'de grafik olarak gösterilmiştir [4].

Themelis ve Kim [8] tarafından yapılan bir çalışmada katı atığın yakılabilir bileşenlerinin termodinamik özellikleri modellenmiş ve katı atığın önemli bileşenlerine göre molekül formülleri aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.



Bu çalışmada ise, Tablo 2.3' deki element analizi ve elementlerin atom ağırlıklarına göre seçilen bileşime uygun olarak katı atığın molekül formülü $\text{C}_{4,87}\text{H}_{7,65}\text{O}_{2,12}$ olarak hesaplanmıştır (Tablo 2.5). Ancak, simülasyonları kolaylaştırmak üzere aşağıdaki basitleştirilmiş molekül formülü kullanılmıştır.



Tablo 2.5: Seçilen Katı Atık Bileşimi İçin Molekül Formülünün Hesaplanması

ELEMENT ANALİZİ	Yaş Analiz	Kuru Analiz	Molekül Ağırlığı	Mol Sayıları
C	55,7	58,45	12	4,87
H	7,3	7,65	1	7,65
O	32,3	33,90	16	2,12

2.3 Katı Atık Arıtma Teknolojileri

Başlıca katı atık arıtma yöntemleri aşağıda gösterilmiştir.

1. Mekanik Biyolojik Arıtma (Ön Arıtma)
2. Biyokimyasal Arıtma
 - i. Kompostlaştırma
 - ii. Anaerobik Çürüme
 - iii. Aerobik Çürüme
3. Termokimyasal Arıtma
 - i. Yakma
 - ii. Piroliz
 - iii. Gazlaştırma

2.4 Biyoyakıtlar

Biyoyakıt terimi çoğunlukla ulaşım sektörü için biyokütleden üretilen sıvı veya gaz yakıtları ifade etmek için kullanılır. Genellikle, biyoyakıtlar sera gazı emisyonlarını azaltan, yöresel kalkınmayı, sosyal yapının, tarımın ve güvenliğin teminini sağlayan, sürdürülebilir olması gibi bir çok üstünlüğü olan yakıtlar olarak düşünülür.

Ulaşım sektörü benzin, mazot, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) ve sıkıştırılmış doğal gaz (CNG) gibi petrol türevi yakıtların esas tüketicisidir. Aşağıdaki nedenler dolayısıyla bu sektör günden güne kötüye gitmekte ve değer kaybetmektedir.

- (a) Küresel pazarda petrol türevi yakıtların fiyatları artma eğilimindedir.
- (b) Petrol rezervleri kısıtlıdır ve bu rezervler petrol çıkaran ülkelerin tekelindedir. Dolayısıyla diğer ülkeler onlara bağımlı kalmak zorundadırlar.
- (c) Petrol türevi yakıtlarla çalışan araçların sayısı tüm dünyada artmaktadır.

Son zamanlarda, ulaşım sektöründeki birçok araştırma programı çevre dostu prosesler, yeşil enerji, sürdürülebilir gelişme, yenilenebilir kaynaklar gibi kavramlar üzerinde durmaktadır. Gelişmiş ülkelerde modern teknolojileri uygulamaya ve fosil yakıtlarla fiyat açısından rekabet eden, verimli biyoenerji dönüşümü için biyoyakıtları kullanmaya doğru artan bir eğilim vardır.

Biyoyakıtların avantajları aşağıda verilmiştir [9].

1. Biyoyakıtlar çok sayıdaki biyokütle kaynağından kolaylıkla elde edilebilir.
2. Yanma proseslerinde CO₂ döngüsünü sağlarlar.
3. Biyoyakıtlar, önemli ölçüde çevre dostu olma potansiyeline sahiptirler.
4. Biyoyakıtların kullanan tüketiciye, çevreye ve ekonomiye birçok katkıları vardır.
5. Biyolojik olarak parçalanabilirler ve sürdürülebilirliğe katkıda bulunurlar.

2.5 Biyoyakıt Örnekleri

Biyoyakıtlar biyokütleden üretilen yakıtlar olarak da tanımlanabilir. Bu yakıtlar alkol, ester, eter yada biyokütleden üretilen diğer kimyasal formlarda olabilirler. Aşağıdaki yakıtlar biyokütleden üretilen biyoyakıt örnekleri olarak verilebilir.

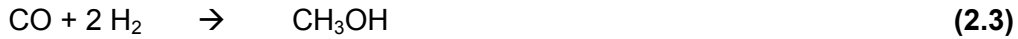
- i. Biyolojik olarak üretilmiş alkoller
- ii. Biyolojik olarak üretilmiş gazlar
- iii. Biyolojik olarak üretilmiş yağlar
- iv. Katı biyoyakıtlar

Aşağıdaki bölümlerde yukarıdaki biyoyakıt örnekleri açıklanmıştır.

2.5.1 Biyolojik olarak üretilmiş alkoller

Biyolojik olarak üretilmiş alkollerden en yaygın olanları, etanol ve metanol ve daha sonra propanol ve bütanoldür. Bu alkoller, mikropların ve enzimlerin faaliyeti sonucu fermantasyon ile üretilirler.

Yaygın olarak doğal gazdan üretilen metanol, biyokütleden de üretilir. Biyokütleden gazlaştırma ile sentez gazı (CO ve H₂) ve sentez gazından da sentetik biyoyakıtlar üretilir. Sentez gazından diğer bir katalitik reaksiyon ile metanol oluşur (2.3).



Ortamdaki fazla hidrojeni kullanmak için ise, metanol sentez reaktörüne karbon dioksit enjekte edilebilir. Karbon dioksit ve hidrojenin aşağıdaki reaksiyonuna göre (2.4) metanol sentez reaksiyonunu gerçekleştirir.



Etanol en çok karbonhidratların mikrobiyal fermantasyonu ile üretilir. Bu fermantasyonda mayalar mikroorganizmaların oluşumunu sağlarlar. Karbonhidrat substratı şeker pancarı, şeker kamışı, buğday ve mısır gibi tahıllar, veya tarımsal yan ürünler ya da atık akımları gibi çeşitli yenilenebilir kaynaklardan sağlanabilir [2].

Şeker kamışından üretilen biyoetanol Brezilya'da otomobil yakıtı olarak, mısırdan üretilen ise Amerika Birleşik Devletleri'nde benzinlere karıştırılarak kullanılır. Selülozik biyoetanol ise Kanada-Ontario' deki Lagon şirketi tarafından tarımsal atık olan samandan üretilmektedir. Diğer şirketler de aynı şekilde üretim yapmaya çalışmaktadırlar [10]. Ekolojik katkı maddesi olan ETBE[®] ise Güney Amerika'daki LUDSOL şirketinin özel ve patentli ürünüdür. LUDSOL %47'lik etanol payı ile Avrupa'daki en büyük biyoyakıt sağlayıcısıdır [11].

Karışık alkoller de (örneğin Ecelane[™] gibi etanol, propanol, bütanol, pentanol, heksanol, ve heptanol karışımları) biyolojik dönüşüm prosesleriyle elde edilebilir.

2.5.2 Biyolojik olarak üretilmiş gazlar

Biyogaz, organik maddelerden anaerobik ya da aerobik bozundurma prosesleri ile üretilebileceği gibi biyokütlenin metanlaştırılması gibi proseslerle de üretilebilir.

2.5.3 Biyolojik olarak üretilmiş yağlar

Biyolojik olarak üretilmiş yağlar, dizel motorlarında kullanılan biyodizel olarak tanımlanabilir. Biyodizel bitkisel veya hayvansal yağların veya atık yağların (örneğin kızartma yağlarının) genellikle metanol ile transesterifikasyonu sonucu elde edilir ve 16–18 karbonlu yağ asitlerinin metil esterlerinden oluşur.. Biyolojik olarak üretilmiş ham yağ kerosen, petrol, mazot (dizel), ya da diğer fraksiyonlara ayrıştırılabilir.

2.5.4 Katı biyoyakıtlar

Katı biyoyakıtlara örnek olarak odun, odun kömürü, atıklar ve kurutulmuş hayvan gübreleri gösterilebilir.

2.6 Biyoyakıt Sentez Yöntemleri

Aşağıdaki uygulamalar biyoyakıtların üretim metotlarından bazılarıdır.

- Gazlaştırma
- Fischer-Tropsch Prosesi
- Metanlaştırma Prosesi
- Hidroliz
- Termal Depolimerizasyon
- Fermantasyon

Tablo 2.6' da sentez metotları ve elde edilen biyoyakıtlar gösterilmiştir.

Tablo 2.6: Biyoyakıt Sentez Metotları ve Elde Edilen Biyoyakıtlar

Sentez Metotları	Elde Edilen Biyoyakıt
Gazlaştırma	Sentez gazı, başlıca CO ve H ₂
Fischer-Tropsch Prosesi	Sıvı hidrokarbonların çeşitli formları
Metanlaştırma Prosesi	Sentetik Doğal Gaz (CH ₄ , N ₂ , H ₂ , CO ₂)
Fermantasyonla devam eden hidroliz	Alkoller
Termal Depolimerizasyon	Hafif ham petrol
Fermantasyon	Etanol

Bölüm 3'de yukarıdaki sentez metotlarından bu tez çalışmasında seçilen Gazlaştırma, Fischer-Tropsch ve Metanlaştırma ile Sentetik Doğal Gaz (SDG) üretimi prosesleri ile ilgili detaylı bilgi verilmiştir.

3. KATI ATIKLARDAN BIYOYAKITLAR İÇİN TEKNOLOJİ SENARYOLARI

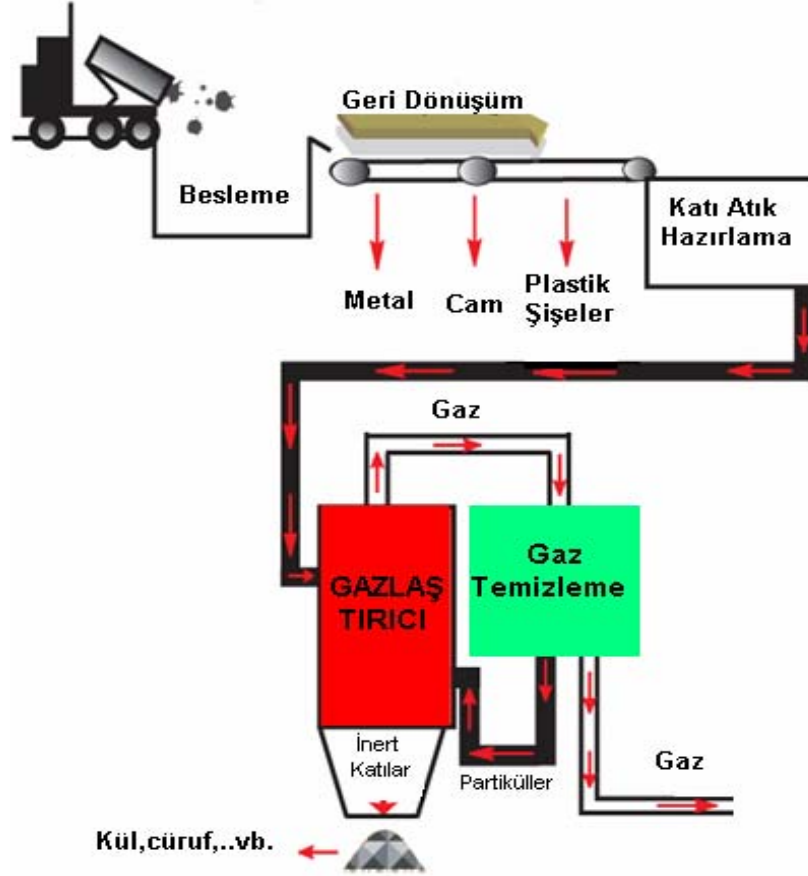
3.1 Gazlaştırma

Gazlaştırma, katı yakıtın termal bozunma ile yanıcı gaza ya da karbon monoksit ve hidrojen açısından zengin gaz ürününe dönüşmesidir. Karbon içeren maddeler, termokimyasal bir işlem olan gazlaştırmada yanıcı gaza ya da sentez gazına (örneğin, H₂, CO, CO₂, CH₄) dönüştürülür. Gazlaştırma teknolojileri yüzyıllardır ticari olarak hem yakıt hem de kimyasal madde üretiminde uygulanmaktadır. Güç üretimindeki ve rafineri endüstrisindeki eğilimler, teknolojiye gelişmelerin sentez gazının üretimine doğru uygulanmaya devam edeceğini göstermektedir.

Gazlaştırma teknolojisinin cazip yönlerinden bazıları şunlardır:

- Kimyasal madde ve ulaşım yakıtları üreticileri için birincil ürün ya da elektrik üretimi için kullanılacak uyumlu ürünlerin üretilebilmesi.
- Kömür, ağır yağlar, petrol koku, ağır rafineri artıkları, rafineri atıkları, hidrokarbon bulaşmış topraklar, biyokütle ve tarımsal atıklar dahil çok çeşitli hammaddelerin işlenebilmesi.
- Hammaddelerdeki kirleticiler ayrıldıktan sonra, temiz bir sentez gazı ürünü üretilebilmesi .
- Atıkların ya da düşük-değerli ürünlerin, yüksek-değerli ürünlere dönüştürülebilmesi.
- Yok edilmesi gereken katı atık miktarının en aza indirilebilmesi.

Gazlaştırmada karbon genel olarak hava, oksijen, buhar, karbon dioksit, ya da bu gazların karışımıyla ve 600°C ya da daha yüksek bir sıcaklıkta tepkimeye girmektedir. Bunun sonucunda gaz halinde, yakıt açısından zengin bir ürün ortaya çıkar ve bu, elektrik enerjisi veya ısı elde etmek için ya da kimyasal madde, sıvı yakıtlar ya da hidrojen gibi diğer gaz yakıtların sentezi için hammadde olarak kullanılabilir (Şekil 3.1).

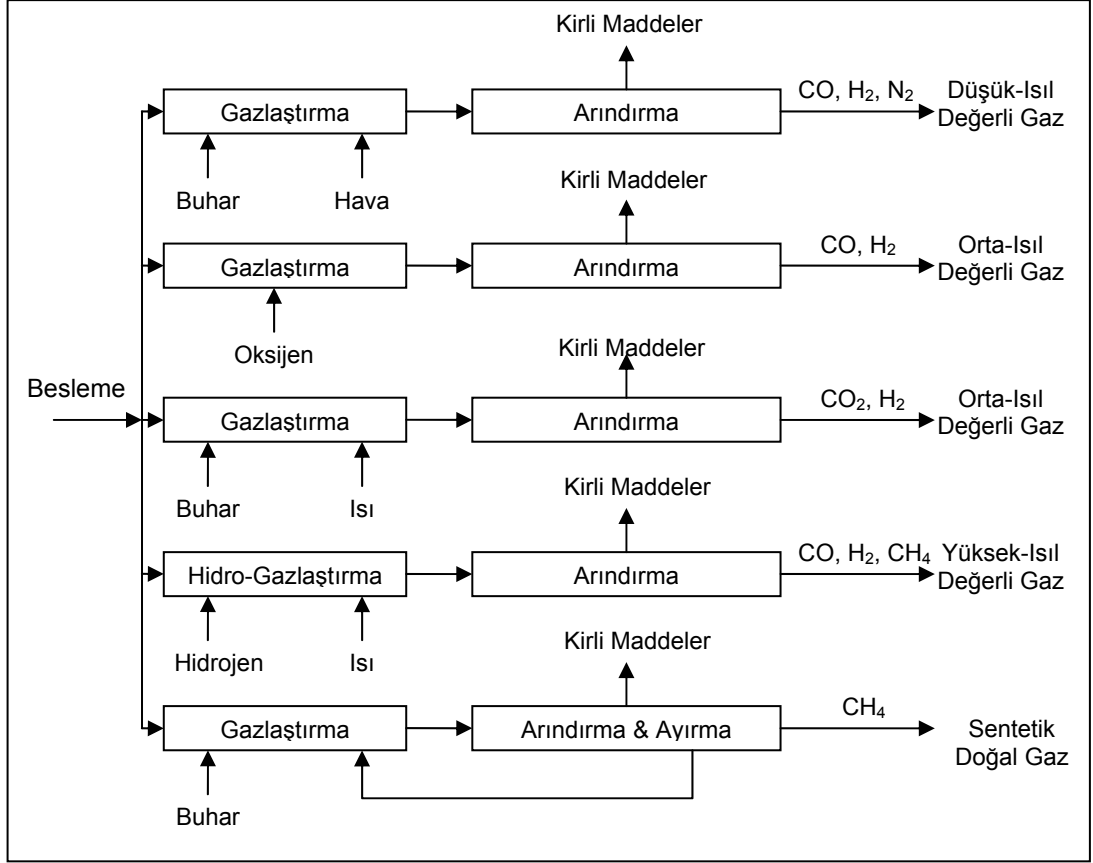


Şekil 3.1: Gazlaştırma Prosesi

Gazlaştırma ile katı ya da sıvı hammadde gaz haline dönüştürüldüğünde, oluşan kükürtlü bileşikler ve kül gibi istenmeyen maddeler arıtılabilir. Hava fazlalığı ile çalışan ısıl işlemlerinin aksine, gazlaştırma işlemleri, oksijen besleme miktarının kontrol edildiği proseslerdir. Gazlaştırma, tam yanma için gerekli teorik oksijen miktarından daha düşük miktarlarda oksijen kullanılarak (%20-30) gerçekleştirilir. Bu şekilde, hammadde tüketildiğinde hem ısı, hem de gaz halinde yeni bir yakıt üretilir.

Bazı gazlaştırma işlemlerinde de, besleme maddesinin gazlaştırma reaktöründe yanmasından ve gaz ürünün azot ve fazla miktarda karbondioksit ile seyrelmesinden kaçınılarak dolaylı ısı kullanılır.

Şekil 3.2'de temel gazlaştırma yöntemleri gösterilmektedir.



Şekil 3.2: Gazlaştırma yöntemleri

Gazlaştırıcının tasarımı nasıl olursa olsun, karbonlu bir madde ister doğrudan, ister dolaylı olarak gazlaştırma koşulları altında ısıtılsın, kullanılabilir bir yakıt gazı üretmek için iki işlem gerçekleşmelidir. İlk aşamada, 600°C'nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleşen piroliz ile yakıtın uçucu bileşenleri ayrılır. Pirolizin buharlaşmadan kalan yan ürününe odun kömürü denir ve esas olarak sabit karbon ile külden oluşur. Piroliz sırasında, hidrojen açısından zengin hafif, uçucu hidrokarbonlar oluşur ve katranlar, fenoller ile hidrokarbon gazları açığa çıkar. İkinci gazlaştırma aşamasında ise, pirolizden sonra kalan karbon ya buhar ya da hidrojenle tepkimeye sokulur, veya hava veya saf oksijenle yakılır.

Hava ile gazlaştırmada azot açısından zengin bir sentez gazı, düşük-ısı değerli yakıt gazı meydana gelir.

Saf oksijen ile gazlaştırma daha yüksek kalitede bir karbon monoksit ve hidrojen karışımı ile sonuçlanır ve hemen hemen hiç azot içermeyen bir sentez gazı oluşur.

Buhar ile gazlaştırma sıklıkla "reformasyon" olarak adlandırılır ve hidrojen ile karbon dioksit açısından zengin bir sentez gazı oluşur.

Hidrojen ile gazlaştırma "hidro-gazlaştırma" diye adlandırılır. Bu gazlaştırma işleminde hammadde hidrojenle doyurulur. Yani, hidrojen doğrudan ya da dolaylı

olarak sisteme eklenir. Hala geliştirilmekte olan *dolaylı hidrojenasyon işlemi* katalitik bir gazlaştırma işlemidir. Bu işlemde katalizör gazlaştırma tepkimelerini hızlandırarak nispeten düşük sıcaklıklarda sentez gazının (H₂ ve CO) oluşmasını sağlar. Bu işlem ayrıca aynı düşük sıcaklıklarda, aynı reaktör içinde metanın katalitik oluşumunu da sağlar. Dolaylı hidrojenasyon işlemi, oksidan olarak havanın mı yoksa oksijenin mi kullanıldığına bağlı olarak *hava veya oksijen ile gazlaştırma* olarak da adlandırılır. *Doğrudan bir hidrojenasyon işleminde*, dolaylı hidrojenasyon işlemindekinden daha çok metan içeriği olan bir gaz üretmek için hammadde yüksek basınçta hidrojene maruz bırakılır.

3.1.1 Stokiyometri

Gazlaştırma işlemine bağlı olarak, bir gazlaştırıcıda gerçekleşen temel gazlaştırma tepkimeleri aşağıda, Tablo 3.1'de gösterilmiştir. Bu tepkimelerin hepsi tersinir olup, hızları reaktördeki sıcaklığa, basınca ve oksijen yoğunlaşmasına bağlıdır.

Tablo 3.1: Gazlaştırma Tepkimeleri

TEPKİMELER VE ΔH°_{298} DEĞERLERİ		AÇIKLAMALAR
1	$C + O_2 \rightarrow CO_2$ -393.5 kJ/kmol	<ul style="list-style-type: none">• Oksijen/hava tüketimi• 4'ten 9'a kadar gazlaştırma tepkimeleri yürütmek için gerekli ısının sağlanması
2	$C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$ -110.5 kJ/kmol	<ul style="list-style-type: none">• Oksijen/hava tüketimi.• 4'ten 9'a kadar gazlaştırma tepkimeleri yürütmek için gerekli ısının sağlanması
3	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$ -285.9 kJ/kmol	<ul style="list-style-type: none">• Oksijen/hava tüketimi• 4'ten 9'a kadar gazlaştırma tepkimeleri yürütmek için gerekli ısının sağlanması
4	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ +131.3 kJ/kmol	<ul style="list-style-type: none">• Su-gazı shift reaksiyonu• Ana gazlaştırma tepkimesi
5	$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$ +90.2 kJ/kmol	<ul style="list-style-type: none">• Su-gazı shift reaksiyonu• Ana gazlaştırma tepkimesi
6	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$ +172.4 kJ/kmol	<ul style="list-style-type: none">• Boudouard reaksiyonu• Katalizörün yokluğunda aynı sıcaklıktaki tepkime 1'den çok daha yavaş
7	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$ -74.8 kJ/kmol	<ul style="list-style-type: none">• Hidro-gazlaştırma reaksiyonu• Yüksek basınçlar dışında çok yavaş
8	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ -41.1 kJ/kmol	<ul style="list-style-type: none">• Su-gazı shift reaksiyonu• Eğer H_2 üretilecekse önemlidir.
9	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ -206.1 kJ/kmol	<ul style="list-style-type: none">• Metanlaşma reaksiyonu• Düşük sıcaklıklarda çok yavaş
10	$C + H_2O \rightarrow \frac{1}{2} CH_4 + \frac{1}{2} CO_2$ -123.7 kJ/kmol	<ul style="list-style-type: none">• Sıcaklık olarak nispeten nötr, yani gazlaştırma çok az ısı ilavesiyle sürdürülebilir

1'den 3'e kadar olan oksijen ve hava tüketimi tepkimeleri, gazlaştırma tepkimelerini yürütmek için gerekli ısıyı sağlar. Bu ısı sayesinde katı yakıt kurur; kimyasal bağlar kopar ve tepkime sıcaklığı artar.

8. tepkimede (Su-gazı shift reaksiyonu) en yüksek verim düşük sıcaklıklarda, katalizör varlığında elde edilir ve basıncın hidrojen üretimini arttırmada etkisi yoktur.

10. tepkimede metan oluşumu, katalizör olmadığında 4. ve 5. tepkimelere göre yavaştır.

Ek olarak, gazlaştırma aracı (hava, oksijen ya da buhar), gazlaştırıcıdaki sıcaklık ve basınç, hammaddenin ısı değerleri ve gazlaştırıcının yapısı ürün gazın kimyasal bileşimini etkileyen diğer faktörlerdir. Üretilen gazın niteliğini etkileyen yan faktörler aşağıdaki gibidir [13].

- 1- Hammadde bileşimi
- 2- Hammadde hazırlama ve tanecik büyüklüğü
- 3- Çökme zamanı
- 4- Ekipman düzeni; örneğin:
 - Hammadde besleme sistemi – kuru ya da sulu
 - Hammadde-reaktan akış geometrisi
 - Mineral ayırma sistemi – kuru kül ya da cüruf
 - Isı üretimi ve transfer yöntemi – doğrudan ya da dolaylı
 - Sentez gazı temizleme sistemi

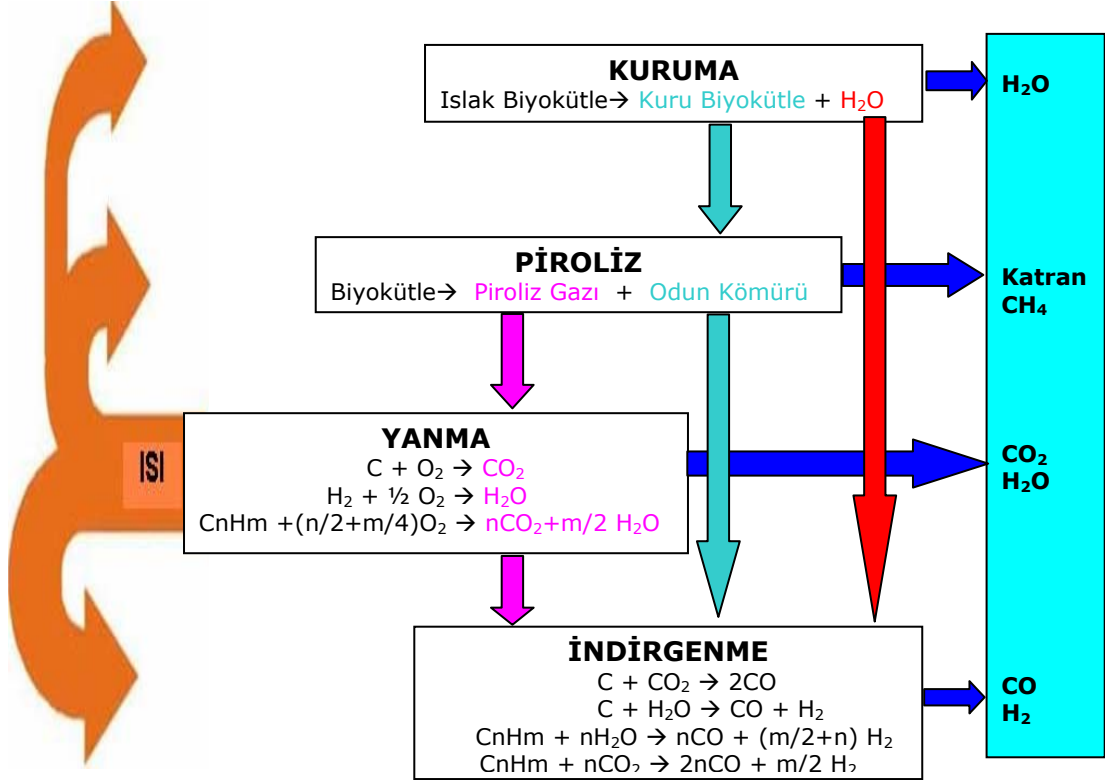
3.1.2 Biyokütlenin gazlaştırılması

Biyokütle de, gazlaştırma yoluyla sentez gazına dönüştürülebilir. Biyokütle sentez gazı temel olarak karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO₂) ve hidrojen (H₂) oluşur. Biyokütlenin yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak bol miktarda bulunması nedeniyle son zamanlarda biyokütlenin gazlaştırmasına olan ilgi artmıştır. Biyokütlenin gazlaştırılarak sentez gazı haline getirilmesi, çevrenin korunması açısından bakıldığında da önemli faydalar sağlar. Çünkü, sentez gazının temiz yakıtlara çevrilebilir olması atmosfere salınan net CO₂ miktarının azalmasına büyük ölçüde katkı sağlar.

Teorik olarak, nem içeriği % 5-30 olan tüm biyokütle türleri gazlaştırılabilir. Fakat bu, her biyokütle yakıtının başarılı bir gazlaştırma ile sonuçlanacağı anlamına gelmez. Gazlaştırma uygulamalarında en çok kömür, odun kömürü ve odun kullanılır. Ancak son zamanlarda gazlaştırma uygulamalarında bu yakıtlar kadar katı atıklar da kullanılmaktadır. Nem içeriğine ek olarak yüzey, büyüklük ve şekil, uçucu madde ve karbon içeriği gibi biyokütle özellikleri de biyokütlenin gazlaştırılmasını etkileyen parametrelerdir.

Biyokütlenin Gazlaştırılma Kimyası

Biyokütle genellikle karbon, hidrojen ve oksijen elementlerinden oluşur. Gazlaştırmada dört farklı işlem ayırt edilebilir: Kuruma, piroliz, yanma ve indirgenme. Bu aşamalar şekil 3.3'de gösterilmektedir.



Şekil 3.3: Gazlaştırma Aşamaları

Karbon ile O₂ arasındaki ekzotermik tepkime, piroliz, kuruma ve indirgenme bölgelerindeki reaksiyonların yürütülmesi için gerekli olan enerjiyi sağlar. Kuru biyokütle ve H₂O kuruma bölgesinden elde edilir. Bu kuru biyokütlenin piroliz bölgesinde reaksiyonu sonucu piroliz gazıyla odun kömürü meydana gelir. Hidrojen açısından zengin hafif, uçucu hidrokarbonlar, katranlar, fenoller ile hidrokarbon gazlarından oluşan piroliz gazı yanma bölgesinde kullanılır. Yanma bölgesi ürünleri, piroliz bölgesinde elde edilen odun kömürü ve kuruma bölgesinde oluşan H₂O ya da su buharı indirgenme bölgesinde kullanılır. İndirgenme bölgesindeki indirgenme reaksiyonları sonucunda ürün olarak CO ve H₂ elde edilir.

3.2 Fischer-Tropsch Sentezi

Fischer-Tropsch (FT) prosesi, karbon monoksit ve hidrojenin çeşitli formlardaki sıvı hidrokarbonlara çevrildiği katalitik kimyasal tepkimeler zincirinden oluşmaktadır. Kullanılan tipik katalizörler demir ve kobalttır. Bu prosesin ana amacı sentetik yakıt olarak kullanılmak üzere sentetik petrol üretmektir. Bu sıfatla, FT sentezi katı (kömür) ya da gaz (doğal gaz) karbon kaynaklarının kimyasal olarak sıvılaştırılması için pratik bir yol teşkil eder. Karbon kaynaklarının FT sentezi yoluyla sıvılaştırılması, ulaşım yakıtlarının ve petrokimyasal hammaddelerin üretilmesinde ham petrolün klasik olarak arıtılmasına alternatif rotalar sunmaktadır. FT sentezinin yakın gelecek için artan önemi dört kriter ile gösterilmektedir [14]:

- Dünyadaki petrol rezervlerinin azalması,
- Petrol rezervlerin coğrafi konumları dolayısıyla karşılaşılan dezavantajlar,
- Daha temiz hammadde talebinin artması,
- Sera gazı etkisi nedeniyle CO₂ emisyonunun azaltılmak istenmesi.

3.2.1 Stokiyometri ve ürünler

Fischer-Tropsch tepkimesi, gaz-sıvı dönüşüm teknolojisinin kimyasal kalbini oluşturur. FT sentezi esas itibariyle, CH₂ gruplarının zincir şeklinde bağlandığı bir karbon zinciri oluşturma prosesidir. Tam olarak hangi tepkimelerin, nasıl gerçekleştiği geçen yüzyıl boyunca 1930'lardan beri tartışma konusu olmuştur [15]. Ortaya çıkan toplam tepkime aşağıdaki tepkimeler halinde gösterilebilir:



Reaktörde gerçekleşen başka tepkimeler de vardır ama tepkimelerin davranışı ayrıntılı olarak bilinmemektedir ve tartışma konusudur. Bilinen tepkimeler Tablo 3.6'da gösterilmektedir.

Tablo 3.2: FT reaktöründe gerçekleşen tepkimeler [16]

TEPKİME	TEPKİMENİN ISISI ($\Delta H_{300 K}$ [KJ/mol])
$CO + 2H_2 \rightarrow -CH_2- + H_2O$	- 165.0
$2CO + H_2 \rightarrow -CH_2- + CO_2$	- 204.7
$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	- 39.8
$3CO + H_2 \rightarrow -CH_2- + 2CO_2$	- 244.5
$CO_2 + 3H_2 \rightarrow -CH_2- + 2H_2O$	- 125.2

Bu tepkimelerin hepsi ekzotermiktir ve sıcaklık artışı sonucunda daha kısa hidrokarbon zincirleri oluşacağından sıcaklık kontrolünü sağlamak önemlidir. Tepkimenin toplam ısısı sentez gazının yanma ısısının yaklaşık olarak %25'i kadardır [16] ve bu nedenle FT prosesinin maksimum verimini teorik olarak sınırlar.

Tepkimeler katalitiktir. Çoğunlukla katalizör olarak demir ya da kobalt kullanılır. Proses düşük ya da yüksek sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilir (DSFT, YSFT). Sıcaklıklar DSFT için 200-240 °C, YSFT için 300-350 °C arasında değişir [17]. YSFT'de demir katalizör kullanılırken, DSFT'de demir ya da kobalt katalizör kullanılabilir.

Farklı katalizörler, FT prosesinin ticari kullanımı için yeterli etkinliği olan nikel ve rutenyum bazlı katalizörlerdir. Ancak rutenyumun sınırlı miktarda bulunması nedeniyle fiyatı yüksektir. Nikel bazlı katalizörün etkinliği yüksektir ancak çok fazla miktarda metan üretir ve üstelik uçucu karbonil üretimi yüzünden yüksek basınçtaki verimi düşüktür. Bu da, pratikte sadece demir ve kobaltın katalizör olarak yaygın kullanımına sebep olmaktadır. Demir katalizörler daha ucuzdur, ancak kobalt metal bazında demir katalizörden 1000 kat daha pahalı olmasına rağmen, daha yüksek etkinlik ve daha uzun kullanım ömrü avantajına sahiptir [15].

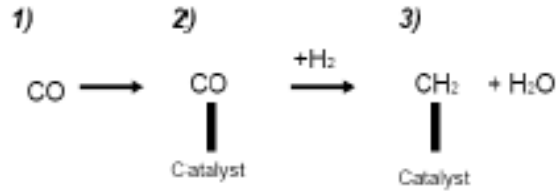
Daha uzun karbon zincirleri içeren ürün istendiğinde DSFT kullanılır, ancak azalan katalizör etkinliği yüzünden çok düşük sıcaklıklar uygulanmaz.

Fischer-Tropsch sentezinde, C_1 ile $>C_{60}$ arasındaki tüm hidrokarbonlar oluşabilir. Farklı zincir gruplarına literatürde verilen isimler Tablo 3.3'de gösterilmektedir.

Tablo 3.3: FT prosesinden ürünler

KARBON NUMARASI	İSİM
C ₁ -C ₂	SDG
C ₃ -C ₄	LPG
C ₅ -C ₁₀	Petrol
• C ₅ -C ₇	• Hafif
• C ₈ -C ₁₀	• Ağır
C ₁₁ -C ₂₀	Orta-distilat
• C ₁₁ -C ₁₂	• Kerosen
• C ₁₃ -C ₂₀	• Dizel
C ₂₁ -C ₃₀	Yumuşak vaks
C ₃₁ -C ₆₀	Sert vaks

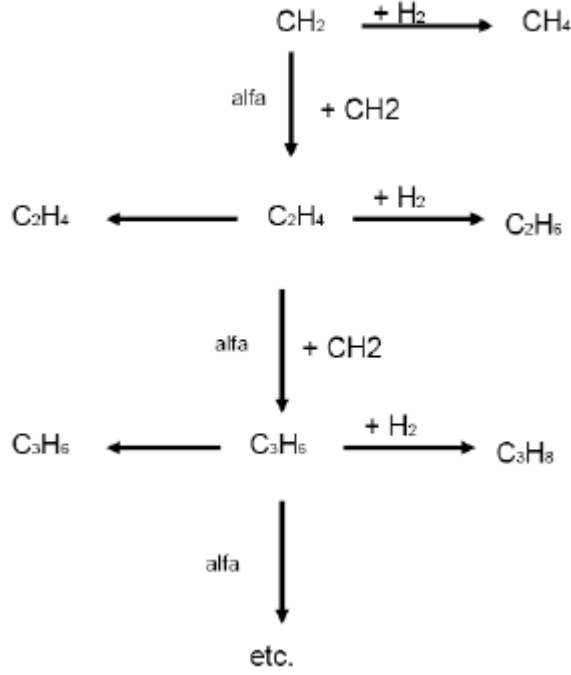
Yüksek derecede ekzotermik Fischer-Tropsch tepkimesi, sentez gazını çeşitli düz zincirli hidrokarbon türlerine dönüştürür. Bu dönüşüm, şematik olarak Şekil 3.4'te gösterilmektedir.:



Şekil 3.4: Hidrokarbon zinciri kurulumu

Teorik olarak en uygun ve stokiyometrik zincir artışı için, her CO molekülü için 2 hidrojen molekülü gereksinimi vardır. Sistemde H₂/CO oranı 1.7:1 ile 3:1 aralığında değişmektedir [16]. Bu çalışmada, FT prosesi simülasyonları için H₂/CO oranı 2.6 olarak seçilmiştir.

FT prosesi ürün olarak çeşitli uzunlukta hidrokarbon zincirleri ile sonuçlanan bir prosestir ve zincir büyümesi "Alfa Faktörü" denilen bir faktöre bağlıdır. "Alfa Faktörü", Bölüm 3.2.3.'de anlatılmıştır. Bu, grafiksel olarak Şekil 3.5'te gösterilmektedir.



Şekil 3.5: Hidrokarbon zincirinin büyümesi ve sona ermesi

Şekil 3.5 iki olasılığın olduğunu göstermektedir. Buna göre tepkime ya bir parafin (sağ taraf) ile ya da bir olefin (sol taraf) ile sonlanacak, veya CO ve H₂ 'nin adsorbe olmasıyla –CH₂– şeklinde daha da büyüyecektir.

3.2.2 Fischer-Tropsch ürün dağılımları

FT prosesinin ürün dağılımları için birçok model bulunmaktadır. Proses hakkındaki bilgilerin sınırlı olması nedeniyle, ürün dağılımlarının modellenmesi de yeterli değildir. Koşullar değiştiğinde, istenen ürün dağılımları için farklı modeller arasında uyumsuzluk görülür. Ancak, bilim adamları zincir büyümesi olasılığının üstel fonksiyonlar ile değişen önemli bir faktör olduğunda hemfikirdirler.

Metodoloji esas olarak ikiye ayrılır: Kinetik yaklaşım ve termodinamik yaklaşım. En iyi bilinen termodinamik model FT sentezinin ilk yıllarında, sürekli bir zincir büyümesi olasılığının kabulü ile geliştirilen “Anderson-Schultz-Flory” (ASF) dağılım modelidir [18]. Bu tez çalışmasında bu model incelenecek ve simülasyonlarda kullanılacaktır.

3.2.3 ASF dağılımı

ASF modelinde, hidrokarbon zincirlerinin oluşumunun bir polimerizasyon reaksiyonu olduğu ve zincir büyümesi olasılığının karbon sayısından bağımsız olduğu kabul edilmiştir. ASF dağılımı ancak sürekli bir zincir büyümesi olasılığı olduğunda geçerlidir.

ASF dağılımına göre "i" adet karbon atomu olan bir zincirin oluşma olasılığı (3.3) denkleminde tanımlandığı gibidir. Her adımın bir α olasılığı vardır ve i-1 büyüme adımı α^{i-1} olasılığı ile sonuçlanır.

$$P_{i-1} = \alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \alpha_3 \cdot \dots \cdot \alpha_{i-1} = \alpha^{i-1} \quad (3.3)$$

Her hidrokarbonun, zincirin her iki ucunda tepkimeye girmemiş potansiyel bağları nedeniyle "i" uzunluğunda bir hidrokarbonun var olma olasılığı aşağıdaki denklemden (3.4) gibidir [18].

$$P_i = \alpha^{i-1} (1-\alpha)^2 \quad (3.4)$$

İki ucun arasında i-1 tane karbon bağlantısı vardır ve her biri bir α olasılığı ile gerçekleşir. Bu nedenle bir karbon zincirinin sona ermesinin $(1-\alpha)$ olasılığı ve zincirin her iki uçta da sona erdirilmesi için $(1-\alpha)^2$ olasılığı vardır.

"i" kadar farklı konfigürasyonlar olduğu için, "i" konfigürasyonlarından herhangi birinin olasılığı aşağıdaki denklemlerde verilmektedir.

$$w_i = \alpha^{i-1} \cdot (1-\alpha)^2 \cdot i \quad (3.5)$$

$$\sum_{i=1}^n \alpha^{i-1} \cdot (1-\alpha)^2 \cdot i = 1 \quad n = 1,2,3,\dots,n \quad (3.6)$$

Burada; w_i : Ağırlık oranı (Yoğunlaşma prosesinde hiçbir molekül çıkarılmadan) olarak tanımlanmaktadır.

FT reaktörü için, hidrokarbon ürün dağılımı, aşağıdaki zincir büyüme olasılığı (α faktörü) denkleminde hesaplanmıştır [19]:

$$\alpha = \frac{k_{HC_1} \cdot P_{CO}}{k_{HC_1} \cdot P_{CO} + k_{HC_5} \cdot P_{H_2} + k_{HC_6}} \quad (3.7)$$

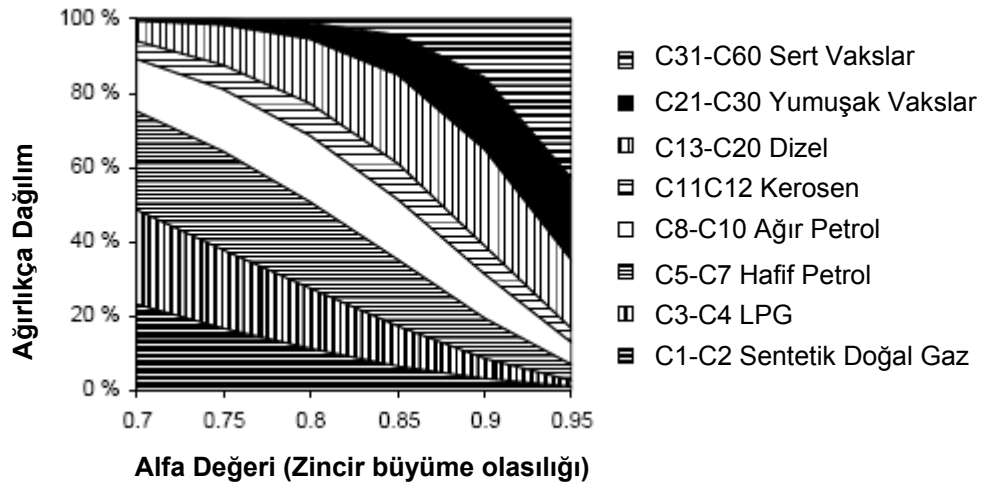
Burada:

- k_{HC_1} :Aktif konumda CO adsorpsiyonunun hız sabiti (mol/g.s.bar),
- k_{HC_5} :Aktif konumun hidrojenasyonu ile gerçekleşen parafin desorpsiyonunun hız sabiti (mol/g.s.bar),
- k_{HC_6} :Olefinlerin aktif konumdan desorpsiyonunun hız sabiti (mol/g.s),
- P_{CO} :CO'nun kısmi basıncı (bar),
- P_{H_2} :H₂'nin kısmi basıncı (bar).

3.7 denkleminde, seçiciliğin karbon monoksitin kısmi basıncıyla arttığı ve hidrojen kısmi basıncıyla azaldığı görülmektedir. Bu denklemde demir katalizör kullanılarak yapılan deneyler temel alınmıştır, fakat endüstriyel kobalt katalizörlerin de benzer seçicilikler gösterdiği kabul edilmektedir.

FT prosesinde ürün aralığı geniştir, ancak prosesin ayrıntılarının bilinmemesi ve reaksiyon kinetiği nedeniyle belirsizliklerle doludur. Farklı ürünlerin farklı özellikleri (kaynama noktası, ortam sıcaklığındaki fiziksel hal ve bunlara bağlı olarak farklı kullanım ve dağılım biçimleri gibi) olduğundan, üründe ancak birkaç hidrokarbon türünün bulunması istenmektedir.

ASF modeline göre, zincir büyüme olasılığına (α) bağlı olarak ürün dağılımı Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6: ASF dağılımı ve değişen büyüme olasılığıyla ürün dağılımı

3.3 Metanlaşma ile Sentetik Doğal Gaz (SDG) Sentezi

Sentetik Doğal Gaz (SDG) neredeyse her doğal gaz uygulamasında doğal gaz yerine doğrudan kullanılabilen, bu nedenle de doğal gazın sahip olduğu tüm avantajlardan yararlanılmasını sağlayan bir yakittir [20]. SDG işlenmiş bir ürün olup, kimyasal olarak birçok açıdan doğal gaza benzemektedir ve petrol hidrokarbonları veya biyokütlelerin çeşitli proseslere tabii tutulması sonucu elde edilmektedir.

Başlıca doğal gaz uygulamaları *güç üretimi* ve doğal gazın en yaygın kullanım alanı olan evlerde ve endüstride *ısı üretimidir*. Doğal gaz yerine yenilenebilir bir eşdeğerinin kullanılması, malzemenin güvenliği açısından olduğu kadar fosil yakıtlarının kullanımı ve buna eşlik eden sera gazı emisyonlarının azaltılması açısından da önemli bir seçenektir.

SDG, gazlaştırma sonrası uygulanan metanlaşma prosesi ile, Fischer-Tropsch sentezindeki atık-gazdan veya hidro-gazlaştırma prosesi ile üretilebilir. Bu tez çalışmasında SDG üretim prosesi için yapılan simulasyonlarda gazlaştırma sonrası uygulanan metanlaşma prosesi temel alınmıştır.

3.3.1 Metanlaşma prosesi

Metanlaşma aşamasında, karbon monoksit aşağıdaki tepkimelere göre metana dönüştürülür (3.8 ve 3.9):



3.8 ve 3.9 denklemlerindeki tepkimelerde görüldüğü gibi metanlaşma için H_2/CO oranının 3 ya da daha fazla olması gerekir. H_2/CO oranını ayarlamak için su-gazı shift reaksiyonu (3.10) ya ileriye ya da geriye doğru gerçekleşir.



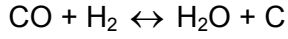
Metanlaşmada, karbon monoksitin dönüşümünün %100 olduğu; H_2/CO oranının ayarlanmasıyla hidrojenin dönüşümünün de %100 olacağı; sentez gazında zaten mevcut olan hidrokarbonların da metanlaşma sırasında reaksiyona girmedikleri varsayılacaktır.

3.8, 3.9 ve 3.10 denklemlerindeki tepkimelerle CH_4 konsantrasyonu artar ve bu tepkimeler ekzotermiktir. Ancak, 3.10 denklemindeki reaksiyon diğer tepkimelerin aksine (3.8 ve 3.9) düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Ayrıca bu tepkimelerin tümü tepkime de pozitif stokiyometrik değişiklik yüzünden yüksek basınca karşı duyarsızlardır.

Metanlaşma prosesinde yüksek sıcaklıklarda katalizör etkisiz hale gelir. Bu nedenle metanlaşma prosesi tasarımında üzerinde durulması gereken asıl mesele, iyi çalışan bir ısı transfer sistemi ile reaktör içindeki sıcaklığın kontrol edilmesi ve yüksek sıcaklıkların önlenmesidir. 300°C ' ye kadar olan sıcaklıklarda % 99 ya da daha yüksek dönüşüm elde edilmektedir [21]. 100 bar'a kadar olan yüksek basınç, daha yüksek sıcaklıktaki dönüşümü arttırabilir.

Metanlaşma prosesi sırasında karbon oluşumu da termodinamik olarak mümkündür (Denklem 3.11 ve 3.12) ve metanlaşma reaktörünün girişindeki koşullara bağlıdır.





(3.12)

Ayrıca, alkenlerin ve aromatik bileşiklerin parçalanma (cracking) tepkimeleri de karbon oluşumuna yol açabilir. Karbon oluşumu ve katalizör üzerinde çökmesi katalizör yatağını tıkar. Bu nedenle metanlaşma prosesinin sorunsuz olarak işletilmesi için karbon oluşumu tepkimeleri önlenmelidir. Bu tepkimeleri önlemek ise, metanlaşma reaktörlerini karbonun stabil bir faz olmadığı koşullar altında çalıştırarak mümkün olabilir.

Ticari metanlaşma katalizörleri nikel oksitlerdir. Ancak, alüminyum oksit, silisyum oksit, kireç, magnezyum oksit ve kalsiyum alüminat bileşikleri gibi çeşitli oksit karışımlarından oluşan disperse olmuş nikel-metal bazlı katalizörler de kullanılabilir. Nikel katalizörler kükürt ve klorürlere karşı aşırı derecede duyarlıdır. Kükürt bileşiklerinin nikelle tepkimesi sonucu nikel katalizörü etkilenir. Ayrıca hidrojen klorür, nikel katalizörün metanlaşma etkinliğine karşı kalıcı, geri döndürülemez bir zehirdir; 25 ppb' den daha az bir HCl/HF konsantrasyonu nikel katalizörler için kabul edilebilir bir değerdir [22].

4. ASPEN PLUS® SİMÜLASYONLARI

Aspen Plus® programı kimyasal proseslerin tasarlanmasında kullanılmak üzere geliştirilmiş, çok yönlü ve kullanımı nispeten kolay olan bir simülasyon programıdır. Aspen Plus® içinde çeşitli üniteler (örneğin; ısı değiştirciler, pompalar, karıştırıcılar, ayırıcılar, kompresörler, reaktörler, vb.) bulunmaktadır. Ünitelerin ayrıntılı tasarımı söz konusu olduğunda, FORTRAN alt programları yazılarak eklenebilmekte ya da kullanıcı tanımlı yeni üniteler tanımlanabilmektedir..

Bu alışmada, Aspen Plus® (Versiyon 13.2) programı, ekserji analizi yapılması amaçlanan proseslerin kütle ve enerji dengelerini kurmak için kullanılmıştır. Elde edilen kütle ve enerji dengesi sonuçları, ekserji hesaplamaları için temel oluşturmuştur. Simülasyonlardan elde edilen sonuçlar ise Ek-B' de ve ekserji sonuçları Bölüm 6'da gösterilmiştir.,

4.1 Gazlaştırma Prosesi Simülasyonları

Gazlaştırma prosesleri üç değişik basınçta (1bar, 10bar ve 30bar) ve üç değişik sıcaklıkta (700°C, 800°C ve 900°C) modellenmiştir. Gazlaştırma süreci için gerekli hava miktarının hesaplanması Ek-C' de verilmiştir.

Gazlaştırma için Aspen Plus® programında 2 farklı sürecin simülasyonu yapılmıştır. Bunlar;

1. Hava ile gazlaştırma
 - Kurutucu ile
 - Kurutucusuz
2. Oksijen ile Gazlaştırma
 - Kurutucu ile
 - Kurutucusuz

Bu simülasyonlar Bölüm 4.1.1 ve 4.1.2'de açıklanmıştır. Ortak ünitelerle ilgili açıklamalar ise aşağıda yapılmıştır. Bu üniteler gazlaştırıcı, ayrıştırıcı, ve kurutucu üniteleridir.

Gazlaştırıcı:

Gazlaştırıcı Aspen Plus® programında reaktör olarak modellenebilir. Reaktörleri modellemek için çeşitli yaklaşımlar mevcuttur. Stokiyometrik, denge, Gibbs, kinetik Aspen Plus®'ta bulunan bazı reaktör türleridir. Bu çalışmada gazlaştırıcıyı (sentez gazına dönüştürücü) modellemek için Gibbs reaktörü (RGIBBS) kullanılmıştır. Gibbs reaktörü, kimyasal dengenin serbest Gibbs enerjisinin minimize edilmesi ile modellenmesine dayanır. Ancak, Aspen Plus® veri tabanında tanımlı olmayan bir madde olması nedeniyle biyokütlenin serbest Gibbs enerjisinin hesaplanması mümkün değildir. Bu nedenle biyokütlenin reaktör besleme akımı olarak tanımlanabilmesi için, reaktörden önce bir “ayrıştırıcı” ünite kullanılarak biyokütlenin bileşimi kendisini oluşturan bileşenleri cinsinden tanımlanır [23].

RGIBBS ünitesi; 1-Tek fazlı (buhar veya sıvı) kimyasal denge, 2-Kimyasal reaksiyon olmaksızın faz dengesi, 3-Katı çözeltilerde faz veya kimyasal dengeye göre modelleme yapar. Ayrıca, RGIBBS ünitesi akışkan faz ile klasik katı maddeler arasındaki kimyasal dengenin hesaplanmasına da; tam dengeye ulaşmayan sistemler için sınırlı denge tanımlarına da olanak tanır. Reaksiyon stokiyometrisi gerektirmeyen ve dengeye ulaşan tüm sistemlerde de kullanılır. Bu durumda reaksiyon stokiyometrisinin belirlenmesine gerek yoktur, fakat oluşması olası ürünlerin listesi belirlenmelidir. Sistemin tam dengeye ulaşmaması durumunda RGIBBS ünitesi reaksiyonun mertebesi belirlenerek kullanılır.

Bu çalışmada Aspen Plus® ile simülasyonu yapılacak gazlaştırıcıda, reaksiyon stokiyometrisi ve kinetiği bilinmezken oluşması muhtemel ürünler bilinmektedir. Ek–C' de Aspen Plus® hesaplamalarında kullanılan stokiyometrik miktardaki hava ve oksijen miktarlarının hesaplanması gösterilmiştir.

Ayrıştırıcı:

Biyokütleyi bileşenleri olan H_2 , H_2O , O_2 , ve katı karbona ($C_{(s)}$) ayrıştırmak için kullanılan ayrıştırıcıyı tasarlamak üzere bir CALCULATOR ünitesi tarafından kontrol edilen RYIELD reaktör ünitesi kullanılmıştır.

Reaksiyon stokiyometrisi bilinmediğinde veya önemsiz olduğunda ve ürün dağılımı bilindiğinde reaktörü modellemek için RYIELD ünitesi kullanılır. RYIELD ünitesi ile bir, iki veya üç fazlı reaktörler modellenebilir. Bu ünitenin çalıştırılması için, ya ürünler için verim (inert bileşenler haricinde toplam besleme miktarı başına) belirlenmelidir, ya da bu kullanıcının yazdığı bir FORTRAN alt programı ile hesaplanabilir. Bu çalışmada kullanılan ayrıştırıcı için yazılan FORTRAN alt programı Ek–D’ de verilmektedir.

RYIELD ünitesinde kütle dengesinin sağlanması için verim normalize edilir.. Gazlaştırma reaksiyonlarının yürütülebilmesi için gerekli olan ısı, kısmi olarak okside olarak ayrıştırıcıdan ayrılan akımdan elde edilir [23].

Kurutucu:

Kurutucunun modellenmesi için RSTOIC ünitesi kullanılmıştır. Kurutucu, gazlaştırma prosesinin verimliliğin iyileştirilebilmesini sağlamak amacıyla prosese eklenmiştir. RSTOIC, simulasyon programında reaksiyon stokiyometrisi bilindiğinde kullanılan reaktör tipidir. Biyokütlenin kurutulması aslında kimyasal bir reaksiyon olmamasına rağmen, RSTOIC ünitesi biyokütlenin içerdiği suyun uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Aşağıdaki reaksiyon (4.1) biyokütlenin kurutulmasının RSTOIC ünitesi ile simulasyonu için tanımlanan kimyasal reaksiyondur.

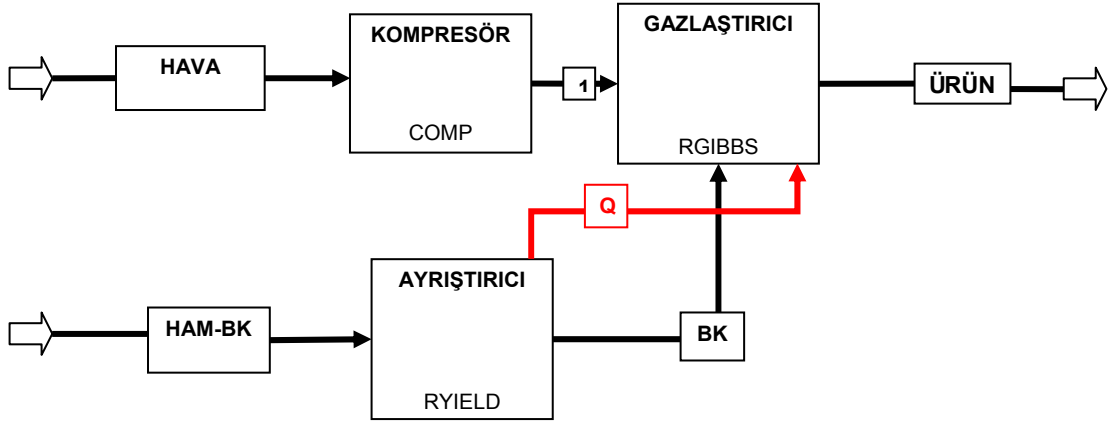


Aspen Plus® programında tanımlı olmayan maddelerin moleküler ağırlığı 1 olarak kabul edilmektedir. Bu reaksiyon (4.1) 1 mol biyokütlenin 0,0555 mol su molekülü oluşturduğunu belirtir [23].

Ayrıştırıcıdaki kuruma yüzdesi CALCULATOR ünitesi tarafından hesaplanmıştır. Yine bu amaçla, FORTRAN alt programı yazılmıştır. Bu ünitenin ayrıntıları Ek–D’ de verilmektedir.

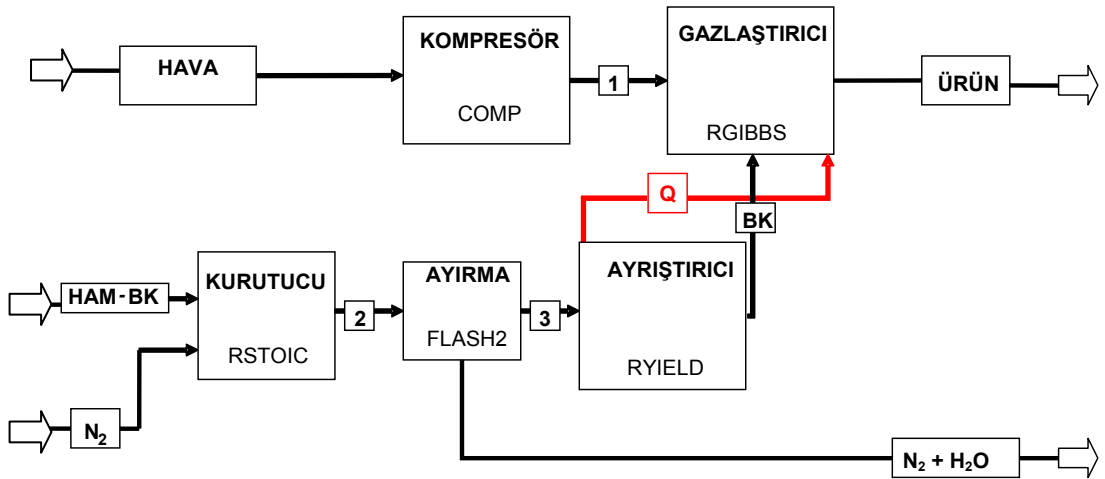
4.1.1 Hava ile gazlaştırma prosesinin simülasyonu

Hava ile gazlaştırma simülasyonun genel şeması Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Aspen Plus®'da hava ile gazlaştırma simülasyonu genel şeması

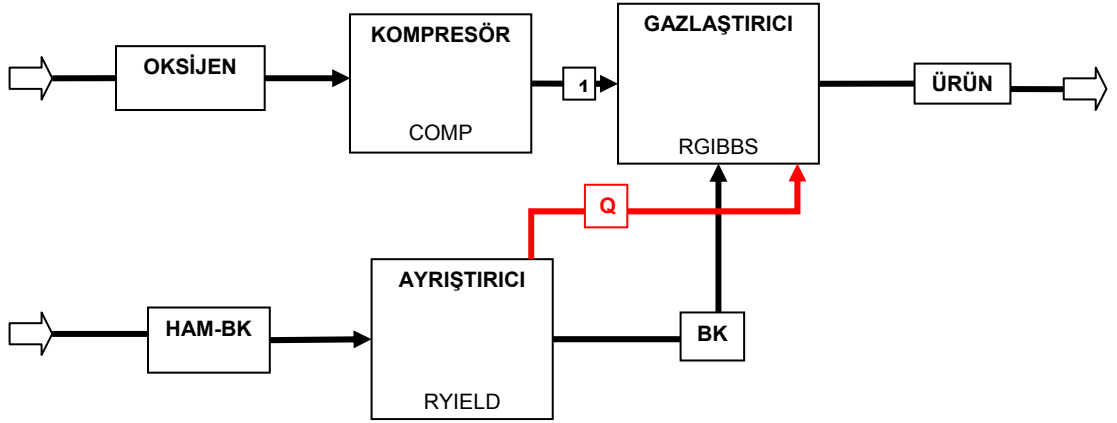
Çalışmada, nem içeriğinin verimlilik üzerindeki etkisini belirlemek üzere, prosese kurutucu eklenerek hava ile gazlaştırma simülasyonu yapılmıştır. Bu simülasyonun genel şeması Şekil 4.2'de, simülasyonun sonuçları da Ek-B' de verilmektedir.



Şekil 4.2: Aspen Plus®'da kurutucu eklenerek yapılan hava ile gazlaştırma simülasyonu genel şeması

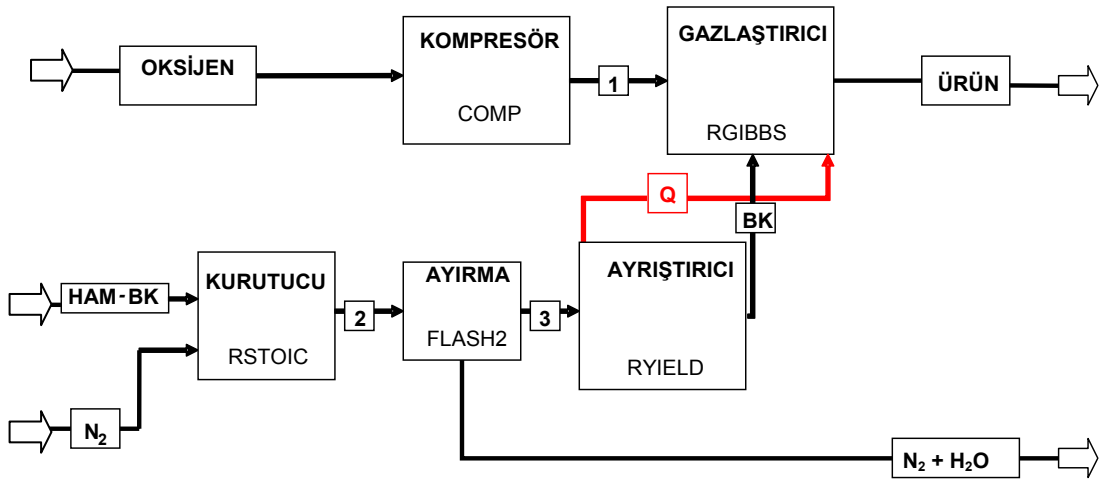
4.1.2 Oksijen ile gazlaştırma prosesinin simülasyonu

Oksijen ile gazlaştırma simülasyonu genel şeması Şekil 4.3'de gösterilmiştir



Şekil 4.3: Aspen Plus®'da oksijen ile gazlaştırma simülasyonu genel şeması

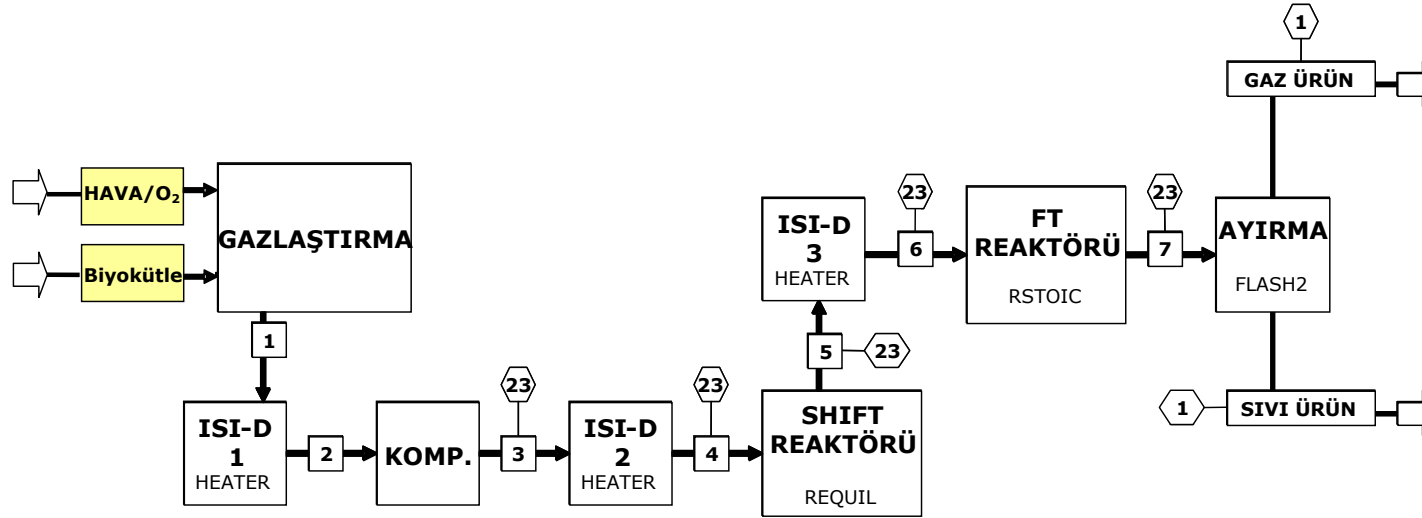
Oksijen ile gazlaştırmada verimi iyileştirmek için biyokütlenin nem içeriği kurutucuda azaltılarak da simülasyon yapılmıştır. Bu simülasyonun genel şeması şekil 4.4'te görülebilir.



Şekil 4.4: Aspen Plus®'da kurutucu eklenerek yapılan oksijen ile gazlaştırma simülasyonu genel şeması

4.2 Fischer-Tropsch Prosesi Simülasyonları

Fischer-Tropsch prosesi için Aspen Plus® programında yapılan simülasyonun şeması şekil 4.5'de gösterilmiştir.



Basınç (bar)

Şekil 4.5: Aspen Plus®'da Fischer-Tropsch (FT) prosesi simülasyonu genel şeması

FT sentezindeki üniteler; ısı değiştirici, Shift Reaktörü ve ürün ayırma üniteleridir ve bunlarla ilgili açıklamalar aşağıda verilmektedir.

Isı Değiştirici:

FT sentezindeki ısı değiştiriciler, akımları sentez reaksiyonları için istenilen sıcaklığa getirmek amacıyla kullanılır. Bu amaçla, FT prosesi için Aspen Plus® programında HEATER ünitesi kullanılmıştır. Bu üniteler çıkış sıcaklık ve basınçları veya basınç düşüşleri tanımlanarak modellenir.

Shift Reaktörü:

Aspen Plus®'da Shift reaktörü olarak REQUIL reaktör ünitesi seçilmiştir. REQUIL bir denge reaktörüdür. Bu ünite, reaksiyon stokiyometrisi, kinetiği bilindiğinde ve sistemdeki bazı veya tüm reaksiyonlar kimyasal dengeye ulaştığında kullanılır. Bu reaktörler tasarlanırken tüm kimyasal reaksiyonlar tanımlanır ve REQUIL kimyasal dengeyi hesaplar. REQUIL, bir veya iki fazlı reaktörleri modelleyebilir. Reaktörün girdileri olarak, işletme koşulları, geçerli faz, reaksiyonlar, dönüşüm parametreleri ve gaz fazdaki katı ve sıvı miktarları belirlenir. Simulasyon çıktışı olarak işletme koşullarını, kütle ve enerji dengelerini, ve hesaplanan kimyasal denge sabitlerini gösteren bir rapor elde edilir [24].

Shift reaktöründe gerçeleşen reaksiyon H₂ ve CO arasındaki mol oranını belirler. Aspen Plus® simülasyonunda istenilen H₂ ve CO oranını sağlamak için DESIGN-SPEC adı verilen tasarımı özelleştiren ünite kullanılmıştır. Uygun H₂/CO oranı FT prosesi için 2,6 olarak tanımlanmıştır. Bu değer, literatür araştırmaları sonucu bulunmuş optimum değerdir.

FT Sentez Reaktörü:

FT reaktörünü modellemek için RSTOIC ünitesi kullanılmıştır. RSTOIC ünitesi reaksiyon stokiyometrisi bilindiğinde kullanılır. Bu tip reaktörlerde reaksiyonun mertebesi ya da dönüşüm oranı belirlenebilir. RSTOIC ünitesinde, reaktör serilerinde bağımsız olarak gerçeleşen reaksiyonlar kontrol altında tutulabilir ve reaksiyon ısı ve ürün seçiciliği hesaplamaları gerçeleştirilebilir. Bu reaktörlerde; işletme koşulları, reaksiyonlar, reaksiyon ısısının hesaplanması için referans koşullar, ürünler ve reaktanlar da belirlenir. Bu çalışmada koşullar, 260 °C ve 23 bar olarak belirlenmiştir.

Çalışmada, FT reaktörüne dönüşümleri hesaplaması için ayrıca bir CALCULATOR ünitesi eklenmiştir. Bu CALCULATOR ünitesinde hesaplamalar, tanımlanan bir FORTRAN alt programına göre yapılır. Yazılan FORTRAN alt programı Ek-D' de görülebilir.

Ayırma Ünitesi:

Çıkış akımını sıvı ve gaz faz olarak ikiye ayırabilmek için FT sentezi simülasyonun sonuna ayırma ünitesi olarak Aspen Plus®' taki FLASH ünitesi eklenmiştir. Bu ünite 1 bar basınç ve 25 °C sıcaklıkta işletileceği düşünülerek modellenmiştir.

4.3 Metanlaşma ile Sentetik Doğal Gaz Sentez Prosesi Simülasyonu

Metanlaşma ile SDG üretimi prosesindeki üniteler; ısı değiştiriciler, shift reaktörü, metanlaşma reaktörü ve ayırma ünitesidir. Isı değiştiriciler ve Shift reaktörü FT sentezinde olduğu gibi tasarlanmıştır. Shift reaktörünün tasarımındaki tek fark belirlenen H₂/CO oranıdır. Bu oran metanlaşma prosesinde gerçekleşecek reaksiyonlara göre 4 olarak belirlenmiştir. Bu nedenle bu bölümde sadece metanlaşma reaktörü ve ayırma üniteleri ile ilgili bilgi verilecektir.

Bu proses için Aspen Plus® programında yapılan simülasyonun şeması şekil 4.6'da gösterilmiştir.

Metanlaşma Reaktörü:

Metanlaşma için RGIBBS tipi reaktör seçilmiştir. Sıcaklık kontrolünü sağlayabilmek için seri reaktörler kullanılmıştır ve her reaktörden sonra ısı değiştirici ünitesi eklenmiştir [25]. RGIBBS reaktör tipi "Gazlaştırma Simülasyonları" bölümünde "Gazlaştırıcı" alt başlığında anlatılmıştır (bkz. Bölüm 4.1) Metanlaşma reaktörlerinin basıncı 30 bar ve giriş sıcaklıkları sırasıyla 400°C, 325°C ve 300°C' dir [25].

Ayırma Ünitesi-1:

Bu proseste ayırma ünitesi CO₂'in giderilmesi için kullanılmıştır. Bu amaçla ayırma birimlerinden SEP2 ünitesi seçilmiştir. Bu ünite, akımları bileşenlerin saflıklarına göre ayırmaktadır. Bu nedenle, her bir bileşen için ayırma oranları belirlenir.

Ayırma oranları M. Mozaffarian ve R.W.R. Zwart' in yayınladığı "Biyokütle/Atıklarla ilişkili Sentetik Doğal Gaz üretim teknolojilerinin uygulanabilirliği" final raporundaki

SELEXOL ünitesine göre belirlenmiştir [25].

Selexol ünitesi gazdaki fazla CO₂'i giderir. Saf oksijen ile gazlaştırma yapıldığında %94.7, hava ile yapılan gazlandırmada ise %89.2 CO₂ giderimi sağlar. Selexol ünitesi, 25 bar ve 20 °C' de işletilmektedir. Selexol ünitesinin her bir mol CO₂ için 1.07 KJ elektrik enerjisi harcadığı kabul edilir [25].

Ayırma Ünitesi-2:

İkinci ayırma ünitesi suyu ürün akımından ayırabilmek için eklenmiştir. Bu ünite 1 bar basınç ve 25 °C' de işletileceği düşünülerek tasarlanmıştır.

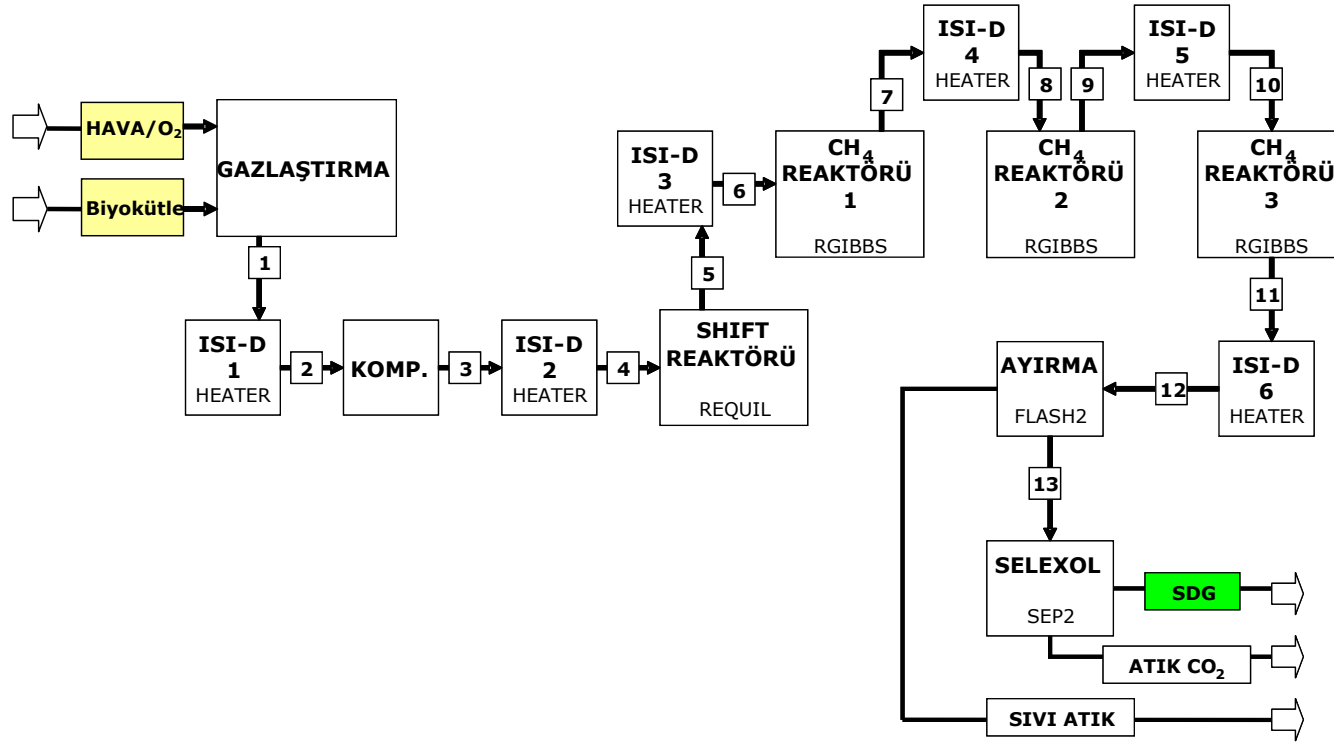
4.4 Hollanda/Slochteren' deki Doğal Gazın Bileşimi

Tablo 4.1'de Hollanda/Slochteren'deki doğal gazın özellikleri gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Hollanda/Slochteren'deki doğal gazın özellikleri [26].

Bileşenler	Birim	Bileşim
CH₄	<i>%(Hacimce)</i>	84,75
H₂	<i>%(Hacimce)</i>	0,00
CO₂	<i>%(Hacimce)</i>	0,89
N₂	<i>%(Hacimce)</i>	14,35
LHV (Alt Isıl Değer)	<i>MJ/kg</i>	38

Bu çalışmada, metanlaşma prosesi ile üretilen sentetik doğal gaz ile Slochteren'deki doğal gazın özelliklerinin karşılaştırılması 6. bölüm olan sonuçlar kısmında belirtilmiştir.



Şekil 4.6: Aspen Plus®'da metanlaşma ile sentetik doğal gaz elde edilmesi prosesinin genel şeması

5. EKSERJİ

5.1 Enerji Formlarının Sınıflandırılması

Enerji, her birinin karakteristik özellikleri ve nitelikleri farklı olan bulunan türlü formlarda bulunabilir. Enerjinin niteliği, değişime sebep olma kapasitesidir ve enerjinin depolanma şekline bağlıdır. Bu, muhtelif derecede rastlantısallıkların bulunduğu düzenli veya düzensiz bir şekil olabilir. Entropi ise, bir sistemin mikroskobik durumunun düzensizliğinin ve bundan doğan belirsizliğin ölçüsüdür. Ayrıca düzensiz formdaki enerjinin düzenli forma dönüştürülememesinin bir ölçüsüdür [27].

5.1.1 Düzenli enerji

Bu kategorideki enerjiler iki türdür:

1. Potansiyel enerji
2. Organize edilmiş kinetik enerji

Düzenli enerjinin özellikleri şunlardır:

- a. Düzenli bir enerji formunun başka forma dönüştürülmesi eğer tersinir şekilde gerçekleşmişse tam olarak meydana gelir.
- b. Düzenli enerjinin iki sistem arasındaki transferi bu sistemleri ayıran sınırdaki ısı değil iş etkileşimi olarak görülür, diğer bir deyişle bu transit halinde düzenli enerjidir.
- c. Düzenli enerjinin tersinir transferi, etkileşen sistemlerin entropilerinde değişmeye neden olmadan gerçekleşir ve termodinamiğin ikinci kanununa gerek duymaksızın, sadece birinci kanun yardımıyla analiz edilebilir.
- d. İki sistem arasındaki yüksek derecedeki enerjinin transferinin hesaplanmasında çevre parametrelerine ihtiyaç yoktur.

5.1.2 Düzensiz enerji

Maddenin iç enerjisi, termal radyasyon ve kimyasal enerji, düzensiz enerjinin farklı formlarıdır. Bir akışkanın türbülans hareketindeki enerji türü de bu formdadır. Ancak bu, düzenli enerjinin mutlak olarak rastlantısal moleküler hareket (düzensiz enerji) ile ilişkilendirilen enerjiye dönüştürülmesiyle oluşan enerjinin geçici bir formu olduğu için bu grubun diğer üyelerinden ayrılır.

Düzensiz enerjinin maksimum oranda düzenli enerjiye dönüşümü konusunda şu açıklamalar yapılmıştır:

- a. Proses tamamıyla tersinir olmalıdır.
- b. Dönüşümün üst sınırı, enerjinin depolandığı sistemin ve ortamın termodinamik parametrelerine bağlıdır.
- c. Prosesin analizi termodinamiğin ikinci kanunu kullanılarak yapılmalıdır.
- d. Dönüşüme genel olarak etkileşen sistemlerin entropilerindeki değişimler eşlik etmektedir.

5.2 Ekserji Kavramı

Entropi ile karakterize edilen düzensiz enerji formlarının kalitesi, hem enerjinin formuna (kimyasal, termal, vb.) hem de enerji taşıyıcısına ve çevresel parametrelere bağlıdır. Diğer yandan, entropi ile tanımlanmayan düzenli enerji formları değişmez nitelikte ve enerjinin diğer formlarına tamamen dönüştürülebilir.

Termal ve kimyasal proseslerin analizindeki farklı düzensiz enerji formlarının değişken kalitesini hesaba katmak için evrensel bir standarda ihtiyaç duyulmuştur. Bu enerji kalitesi standardı "EKSERJİ" olarak adlandırılmıştır.

Bu kavramın başlıca kullanımlarından biri termal proseslerin analizindeki ekserji dengesidir. Ekserji dengesi arada önemli bir fark olmakla beraber enerji dengesine benzemektedir. Enerji dengesi enerjinin korunumu kanununun bir ifadesi iken, ekserji dengesi enerjinin bozulunun bir ifadesi olarak düşünülebilir. Enerjinin bozulumu, tüm prosesin geri döndürülemez olmasından dolayı geri getirilemez ekserji kaybına eşdeğerdir.

5.3 Kavramsal Çevre

Ekserji hesaplamaları için gerçek çevrenin kullanımı çok karmaşık olduğundan kavramsal bir çevrenin tanımlanmasına ihtiyaç duyulmuştur. Kavramsal çevre, gerçek çevrenin idealleştirilmiş modelidir. Nitekim, bu kavramsal çevrenin sıcaklık, basınç, kimyasal potansiyel, kinetik ya da potansiyel enerji değişiklikleri ve farklılıkları yoktur ve bu nedenle çevre ile herhangi bir formda etkileşim ile iş üretilmesinin olasılığı yoktur.

Çevre ve sistemler arasında üç tür etkileşim vardır:

1. TERMAL ETKİLEŞİM: T_0 (çevre sıcaklığı) sıcaklığındaki termal enerji birikimi olarak.
2. MEKANİK ETKİLEŞİM: Kullanılmayan iş birikimi olarak. Bu türde bir etkileşim sadece göz önünde tutulan işlem sırasında hacimde bir değişme meydana gelen sistemlerde gözlenir. Örneğin, kapalı bir sistemin genişlemesi durumunda.
3. KİMYASAL ETKİLEŞİM: Denge halinde düşük kimyasal potansiyelli referans maddenin birikimi olarak. Bu tür bir etkileşim ancak, açık bir sistemde bir maddenin çevreye bırakılmasında ya da çevreden düşük kimyasal potansiyelli maddenin alınmasında gerçekleşir.

5.4 Ekserji Bileşenleri

Ekserjinin tanımı "*Tersinir bir süreç sonucunda çevre ile denge (termal, mekanik ve kimyasal) sağlandığı takdirde, teorik olarak elde edilen maksimum iş miktarı*" olarak belirtilmiştir. Yani, ekserji en basit anlamda, enerjinin kullanılabilen kısmıdır ve kullanılabilirlik olarak da ifade edilir. [28].

Enerji çoğunlukla belirsiz bir durumdur. Ekserji ise, iş veya iş üretebilme yeteneğidir. Bu tanımlara uygun olarak ekserjinin hesaplanabilmesi için çevre şartlarının bilinmesi gerekir. Tersinir süreçlerde, bir madde doğal çevrenin temel elemanları ile termodinamik denge durumuna getirildiğinde elde edilebilecek iş miktarı o maddenin ekserjisine eşittir.

Enerji, ekserji ve entropi arasındaki farklar Tablo 5.1'de verilmektedir.

Tablo 5.1: Enerji, entropi ve ekserjinin karşılaştırması [28]

ENERJİ	ENTROPİ	EKSERJİ
Yaratılamaz ve yok edilemez	Yaratılır	Yok edilir
<i>Evrende:</i> SABİTTİR	<i>Evrende:</i> Giderek artar.	<i>Evrende:</i> Tükenme eğilimindedir.

Termodinamiğin birinci kanunu, yani enerjinin korunumu kanunu; enerjinin hiçbir şekilde yok edilemeyeceği veya yaratılamayacağını söyler [28]. Her enerji dengesi %100 verimle sonuç vermelidir. Enerji dengesi ile sistem sınırlarından geçen değişik enerji seviyeleri arasındaki farklılıklara bakılmaksızın tüm enerji türleri eşit olarak ele alınır [27].

Bir sisteme uygulanan ekserji dengesi, kullanılmayacak iş potansiyelini ya da sisteme giriş olarak sağlanmış ekserjinin ne kadarının sistem tarafından tüketildiğini gösterir. Termodinamiğin ikinci kanunu izole edilmiş bir sistemdeki entropinin asla azalmayacağını söyler. Sistem entropisindeki bir artış, sistemdeki enerjinin kalitesinin düşmesi olarak sonuç verir. Bu, bir çok sürecin verim açısından başarısız olmasının nedenini açıklar. Ekserji kaybı, genellikle prosesin veriminin azalmasına neden olur.

Ayrıca, ekserjinin özlü tanımı şöyle yapılmıştır: *“Ekserji, bir maddenin çevrede yaygın bulunan maddelerden tersinir bir şekilde üretilebilmesi için gerekli shaft işi ya da elektrik enerjisidir.”*

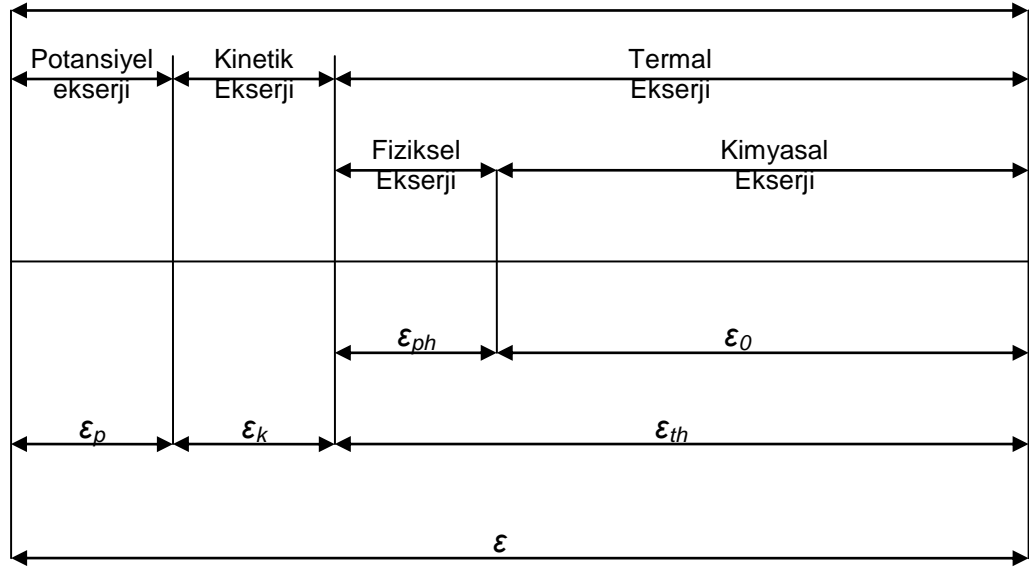
5.5 Bir Madde Akımının Ekserjisi

Bir madde akımının ekserjisi denklem 5.1 deki gibi tanımlanır [27].

$$\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p + \varepsilon_0 + \varepsilon_{ph} \quad (5.1)$$

Burada: ε = Sistemin toplam ekserjisi (J/kg)
 ε_k = Kinetik ekserji (J/kg)
 ε_p = Potansiyel ekserji (J/kg)
 ε_0 = Kimyasal ekserji (J/kg)
 ε_{ph} = Fiziksel ekserji (J/kg)

Şekil 5.1'de ekserji bileşenleri şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 5.1: Sabit sistem sınırlarından geçen madde akımının ekserji bileşenleri [29]

5.5.1 Ekserjinin kinetik ve potansiyel bileşenleri

Madde akımlarının kinetik ve potansiyel enerjileri düzenli formdadır ve bu yüzden tamamıyla işe dönüştürülebilirler.

Bu kinetik ve potansiyel ekserjiler, akımın çevreyle doğrudan ilişkisi olduğunda önemlidirler [27]. Bu yüzden, bu çalışmada da yapılacağı gibi çoğunlukla ihmal edilirler.

5.5.2 Fiziksel ekserji

Düzensiz enerji formlarından ekserji için ayrılacak ilk bileşen olan fiziksel ekserji, şu şekilde tanımlanmıştır: *“Fiziksel ekserji; çevreyle sadece termal etkileşim kurularak yapılan fiziksel işlemle, madde akımının başlangıç koşullarından çevre koşullarına getirilmesinde elde edilebilir maksimum işe eşittir.”*

Fiziksel ekserji aşağıdaki denklemle tanımlanabilir [27]:

$$\varepsilon_{ph1} = (h_1 - T_0 \cdot s_1) - (h_0 - T_0 \cdot s_0) \quad (5.2)$$

Diğer bir deyişle ε_{ph1} başlangıç durumundaki ve çevre koşullarındaki $(h - T_0s)$ arasındaki değer farkına eşittir. $(h - T_0s)$, β ile ifade edilen spesifik ekserji fonksiyonudur:

$$\beta = h - T_0 \cdot s \quad (5.3)$$

$$\epsilon_{ph1} = \beta_1 - \beta_0 \quad (5.4)$$

Genellikle fiziksel işlemin analizi ayrı değerlerden çok, iki durumun farkını ϵ_{ph} gerektirir.

$$\epsilon_{ph} = (h - h_0) - T_0 \cdot (s - s_0) \quad (5.5)$$

burada: $(h - h_0)$ = Son ve referans durum arasındaki entalpi farkı ($J \cdot g^{-1}$)
 $(s - s_0)$ = Son ve referans durum arasındaki entropi farkı ($J \cdot g^{-1} K^{-1}$)
 T_0 = Referans sıcaklık (K)

Fiziksel ekserji çevresel sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklarda oluşur. Bu nedenle, bu çalışmada fiziksel ekserji hesapları sadece gazlaştırma prosesi için yapılmıştır, çünkü gazlaştırmanın çıkışında ürün akımları yüksek sıcaklığa sahiptir.

5.5.2.1 Fiziksel ekserjinin bileşenleri

Bir madde akımının fiziksel ekserjisi doğal olarak iki bileşene ayrılabilir. Bunlar termal ve basınç bileşenleridir.

$$\epsilon^{\Delta T} = \left[- \int_{T_1}^{T_0} \frac{T - T_0}{T} dh \right]_P \quad (5.6)$$

$$\epsilon^{\Delta P} = T_0(s_0 - s_i) - (h_0 - h_i) \quad (5.7)$$

$$\epsilon_{ph} = \epsilon^{\Delta T} + \epsilon^{\Delta P} \quad (5.8)$$

5.5.2.2 Fiziksel ekserjinin Barin ifadesi ile hesaplanması

Bu projede, “gazlaştırma prosesi” ürünlerinin fiziksel ekserjileri, Aspen Plus® veritabanındaki uygun katsayıların, Barin [30] tarafından verilen 5.9 eşitliğinde kullanılması ile ısı kapasitelerinin hesaplanması; daha sonra da 5.10 eşitliğinin integrasyonu ile belirlenmiştir.. “Fischer-Tropsch” ve “Metanlaşma” proseslerinde çıkış akımlarının sıcaklıkları çevre koşullarında olduğundan ve bu durumda fiziksel ekserji söz konusu olmayacağından, bu proseslerdeki ürünlerin ısı kapasiteleri hesaplanmamıştır.

$$C_{p,i} = -c_{n,i} - 2 \cdot d_{n,i} \cdot T - 6 \cdot e_{n,i} \cdot T^2 - 12 \cdot f_{n,i} \cdot T^3 - \frac{2 \cdot g_{n,i}}{T^2} - \frac{6 \cdot h_{n,i}}{T^3} \quad (5.9)$$

$$\varepsilon_{ph} = \left[\left(\int_{T_0}^T C_p \cdot dT \right) - T_0 \cdot \left(\int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} \cdot dt \right) \right] \quad (5.10)$$

Ek–E' de bu formülün integrasyonu gösterilmiştir.

5.5.3 Kimyasal ekserji

Yaygın bir tanımlamaya göre: *“Kimyasal ekserji, bir maddenin sadece ısı transferi ve çevreyle arasındaki madde değişimini içeren prosesler ile çevre koşullarından durağan koşullara getirilmesinde elde edilebilir maksimum iş miktarına eşittir.”*

Fiziksel ekserjide akımın son durumu basıncın P_0 , sıcaklığın T_0 ve kinetik ve potansiyel enerjilerin sıfır olduğu koşullar ile karakterize edilmiş çevresel durumdu. Bu koşullar akımın kimyasal ekserjisine karar verecek tersinir işlemin başlangıç durumunu oluşturur. Yani, kimyasal ekserji için başlangıç durumu P_0 ve T_0 ile tanımlanmış çevresel durumdur. Son durum ise, T_0 ve incelenmekte olan gaz halindeki referans maddelerin kısmi basınçları, P_{00} ile tanımlanmış durağan haldir. Bu durumda, maddenin her molü başına procesten elde edilen iş, molar kimyasal ekserji olan $\varepsilon_{0,i}$ 'ye eşit olacaktır. Bu molar kimyasal ekserji, ideal gazlar için aşağıdaki gibi formüle edilebilir.

$$(W_x)_{\max} = \varepsilon_{0,i} = -(\mu_{00,i} - \mu_{0,i}) \quad (5.11)$$

burada: $\mu_{0,i}$ = “i” maddesinin çevresel şartlardaki kimyasal potansiyeli
 $\mu_{00,i}$ = “i” maddesinin durağan şartlardaki kimyasal potansiyeli.

$$\varepsilon_{0,i} = R \cdot T_0 \cdot \ln \frac{P_0}{P_{00}} \quad (5.12)$$

5.5.3.1 Bir karışımın kimyasal ekserjisi

Bir çok önemli uygulamada çalışma ortamı gaz yakıtlar, yanma ürünleri vb. gibi ideal gaz karışımlarından oluşmaktadır. Bir karışımın kimyasal ekserjisinin hesaplanmasında dikkate alınması gereken toplam iş 5.13 eşitliği ile formüle edilebilir..

$$\sum_i \dot{W}_{X,i}^-_{REV} = R \cdot T_0 \cdot \sum_i x_i \cdot \ln x_i \quad (5.13)$$

Burada, x_i : Karışımın içindeki i bileşenin mol fraksiyonu

Gerçekleştirilen tüm prosesler tersinir olduğundan, gaz karışımının kimyasal ekserjisi, 5.14 eşitliğinden görüldüğü gibi, karışımı oluşturan bütün bileşenlerin kimyasal ekserji değerleri toplamı ile sıkıştırma işinin farkıdır.

$$\sum \varepsilon_{0,M} = \sum_i x_i \cdot \varepsilon_{0i} + R \cdot T_0 \sum_i x_i \cdot \ln x_i \quad (5.14)$$

Gerçek çözeltilerde bileşenler için aktivite katsayıları, γ_i , biliniyorsa karışımın ekserjisi belirlenebilir. Denklem 5.14'ün daha genel bir hali 5.15 numaralı eşitlikte verilmektedir.

$$\sum \varepsilon_{0,M} = \sum_i x_i \cdot \varepsilon_{0i} + R \cdot T_0 \sum_i x_i \cdot \ln \gamma_i \cdot x_i \quad (5.15)$$

Bu çalışmada yapılan simülasyonlarda elde edilen karışımların ekserji hesaplamaları Ek-F' de gösterilmiştir.

5.6 Termal Ekserji Akışı

Isı transferi gerçekleşen proseslerde termal ekserji akışı (\dot{E}^Q) ısı transfer hızı (\dot{Q}_r) ve kontrol yüzeyi sıcaklığı (T_r) ile ilişkilendirilir [28]. Kontrol yüzeyindeki ısı transferinin ekserjisi, çevreyi T_0 sıcaklığındaki sıfırıncı mertebe termal ekserji kaynağı olarak kullanarak elde edilebilecek maksimum işten belirlenir [27]:

$$W_{MAX} = E^Q = Q_r \cdot \tau \quad (5.16)$$

Burada, 5.17 eşitliği ile tanımlanan τ Carnot verimliliğine dayanan boyutsuz ekserjetik sıcaklık olarak adlandırılır..

$$\tau = 1 - \frac{T_0}{T_r} \quad (5.17)$$

Isı transfer hızı \dot{Q}_r ile ilişkilendirilen termal ekserji için iki farklı model vardır:

1. $T_r > T_0$ 'daki ısı transferi, 2. $T_r < T_0$ 'daki ısı transferi [28].

1. $T_r > T_0$ 'daki ısı transferi

- Sisteme ısı transferi

$\dot{Q}_r > 0$, $\dot{E}^Q > 0$ dir ve ekserjinin sistem tarafından kazanılması ile sonuçlanır.

- Sistemden ısı transferi

$\dot{Q}_r < 0$, $\dot{E}^Q < 0$ dir ve sistemin ekserji kaybı ile sonuçlanır.

2. $T_r < T_0$ 'daki ısı transferi

- Sisteme ısı transferi

$\dot{Q}_r > 0$ olduğunda sistem tarafından $\dot{E}^Q < 0$ ekserji kaybı ile sonuçlanır ve sistemin ekserjisi azalır.

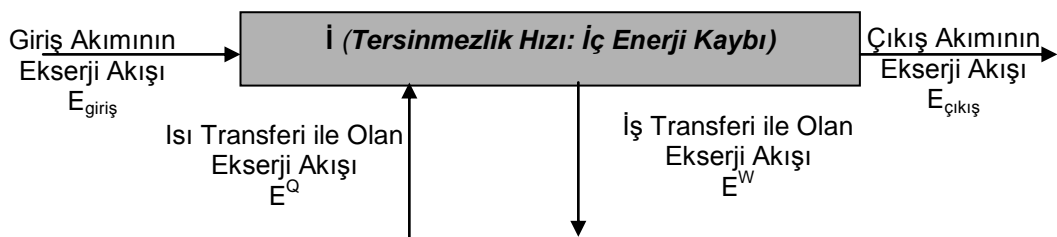
- Sistemden ısı transferi

$\dot{Q}_r < 0$ olduğunda sistem tarafından $\dot{E}^Q > 0$ ekserji artışı ile sonuçlanır ve sistemin ekserjisi artar.

Termal ekserji akışının hesaplanması Ek–F'de verilmiştir.

5.7 Ekserji Dengesi

Şekil 5.2'de şematik olarak gösterilen kararlı akış proseslerinde ekserji dengesi 5.18 eşitliği ile verilir.



Şekil 5.2: Ekserji dengesinin şematik gösterimi

$$E_{giriş} + E^Q = E_{çıkış} + E^W + I \quad (5.18)$$

Burada:
$$E_{giriş} = \sum_{giriş} m \cdot \varepsilon \quad (\text{kJ/h}) \quad (5.19)$$

$$E_{çıkış} = \sum_{çıkış} m \cdot \varepsilon \quad (\text{kJ/h}) \quad (5.20)$$

$$E^Q = \sum Q_r \left(1 - \frac{T_0}{T_r}\right) \quad (\text{kJ/h}) \quad (5.21)$$

olarak tanımlanmıştır.

Denklem 5.18'de "I" geri döndürülemezliği ya da iç ekserji kaybını ifade eder. Ayrıca, spesifik ekserji (ε) 5.1 denkleminde tanımlanmaktadır.

5.8 Biyokütlenin Ekserjisi

Biyokütlerde bulunan kullanılabilir iş miktarını ölçebilmek için biyokütlenin standart ekserji değerleri bilinmelidir. Ancak, biyokütle akımlarının çeşitliliği bu değerlerin literatürde bulunması mümkün olmamaktadır. Bundan dolayı biyokütle yakıtların kimyasal ekserjilerinin hesaplanmasında Szargut ve Styrylska tarafından geliştirilen istatistiksel yöntem kullanılmaktadır [29].

$$\varepsilon_{0,biyokütle} = \beta \cdot LHV_{biyokütle} \quad (5.22)$$

Burada, $LHV_{biyokütle}$ =Biyokütlenin alt ısı değeri
 $\varepsilon_{0,biyokütle}$ =Biyokütlenin standart kimyasal ekserjisi
 β = Spesifik Ekserji Fonksiyonu

β 'nın karbon, hidrojen, oksijen ve azottan oluşan katı bileşenler için belirlenmesinde,

$\frac{\text{Oksijen}}{\text{Karbon}} = \frac{O}{C}$ oranlarına göre aşağıdaki formüller kullanılabilir:

Eğer $\frac{O}{C} \leq 0.5$ ise 5.23 eşitliği,

Eğer $\frac{O}{C} \leq 2$ ise 5.24 eşitliği kullanılabilir.

$$\beta = 1.0437 + 0.0140 \cdot \frac{H}{C} + 0.0968 \cdot \frac{O}{C} + 0.0467 \cdot \frac{N}{C} \quad (5.23)$$

$$\beta = \frac{1.044 + 0.0160 \cdot \left(\frac{H}{C}\right) - 0.3493 \cdot \left(\frac{O}{C}\right) \cdot \left[1 + 0.0531 \cdot \left(\frac{H}{C}\right)\right] + 0.0493 \cdot \left(\frac{N}{C}\right)}{1 - 0.4124 \cdot \left(\frac{O}{C}\right)} \quad (5.24)$$

Bu eşitliklerdeki bütün oranlar bileşenlerin atomik oranlarıdır.

Biyokütle ekserjisi hesaplaması ile ilgili ayrıntılı bilgi Ek-A' da verilmiştir.

5.9 Ekserji Verimi

Bir proseste verimlilik, çıkış akışı ve giriş akışı özellikleri arasındaki orandır. Verimliliği açıklamak için birçok yol vardır. Bu çalışmada verimlilik hesapları ekserji analizine dayandırılmıştır.

Ekserjetik verimlilik, ürün gaz ve biyokütle beslemesinin kimyasal ekserjileri arasındaki oran olarak tanımlanabilir. Daha açık bir ifade ile, çıkan akımdaki ekserjinin giren akımdaki ekserjiye oranıdır.

Bu çalışmada iki farklı verimlilik hesaplanmıştır. İlki, sadece kimyasal ekserji kullanılarak hesaplanmıştır. Bu nedenle bu verim, kimyasal ekserji verimi olarak tanımlanmıştır. 5.25 eşitliği kimyasal ekserji verimi hesaplamaları için kullanılır. Referans sıcaklık olan 298 "E_{0,hava} = 0" olduğundan eşitlikte yazılmamıştır.

$$\Psi_{KİMYASAL} = \frac{E_{0,gazlar}}{E_{0,biyokütle} + E_{0,oksijen}} 100 \quad (5.25)$$

Fischer-Tropsch prosesinin ürünleri sıvılar ve gazlardır. Bundan dolayı denklem 5.25 FT prosesi için denklem 5.26'ya dönüştürülmüştür.

$$\Psi_{KİMYASALFT} = \frac{E_{0,sıvıla} + E_{0,gazlar}}{E_{0,biyokütle} + E_{0,oksijen}} 100 \quad (5.26)$$

Bu tez çalışmasında toplam ekserjiye göre ikinci verimlilik tanımı yapılmıştır. Gazlaştırma prosesinde ürünler reaktörü referans sıcaklığından daha yüksek bir

sıcaklıkta terk ettiği için fiziksel ekserji ihmal edilemez. Bunu da hesaba katarak toplam ekserjiye dayalı verimlilik formülü denklem 5.27'ye dönüştürülebilir.

$$\Psi_{TOPLAM} = \frac{E_{0,sıvılar} + E_{0,gazlar}}{E_{0,biyokütle} + E_{ph,biyokütle} + E_{0,oksijen}} \cdot 100 \quad (5.27)$$

Biyokütle sisteme 298K'da girdiği için akımın fiziksel ekserjisi sıfırdır, bu da denklem 5.28'deki sonuca ulaştırır.

$$\Psi_{TOPLAMG} = \frac{E_{0,gazlar} + E_{ph,gazlar}}{E_{0,biyokütle} + E_{0,oksijen}} \cdot 100 \quad (5.28)$$

Denklem 5.28 sadece gazlaştırma proseslerine uygulanabilir. FT ve metanlaşma prosesleri için toplam ekserjiye göre verimlilik tanımı termal ekserji akışı da dikkate alınarak yapılmalıdır. Çünkü bu prosesler adyabatik değildir ve bir ısı akışı mevcuttur. Bu bilgiye dayanarak FT ve metanlaşma prosesleri için yapılan verimlilik tanımları 5.29 ve 5.30'da gösterilmiştir.

$$\Psi_{TOPLAMFT} = \frac{E_{0,sıvılar} + E_{0,gazlar} + \sum E_{çıkış}^Q}{E_{0,biyokütle} + E_{0,oksijen} + \sum E_{giriş}^Q} \cdot 100 \quad (5.29)$$

$$\Psi_{TOPLAMMTN} = \frac{E_{0,gazlar} + \sum E_{çıkış}^Q}{E_{0,biyokütle} + E_{0,oksijen} + \sum E_{giriş}^Q} \cdot 100 \quad (5.30)$$

Ayrıca kurutucu kullanılarak yapılan gazlaştırma proseslerin için de verimlilik ifadeleri farklıdır. Çünkü bu proseslerde sistemden, sıcaklığı çevre sıcaklığından farklı olan su çıkışı söz konusudur ve dolayısıyla verimliliğin hesaplanması için bunun hesaba katılması gerekir. Buna göre denklem 5.31 ve 5.32 bu prosesler için kullanılmalıdır.

$$\Psi_{KİMYASAL,KURUTUCU} = \frac{E_{0,gazlar} + E_{0,su}}{E_{0,biyokütle} + E_{0,oksijen}} \cdot 100 \quad (5.31)$$

$$\Psi_{TOPLAMKURUTUCU} = \frac{E_{0,gazlar} + E_{ph,gazlar} + E_{0,su} + E_{ph,su}}{E_{0,biyokütle} + E_{0,oksijen}} \cdot 100 \quad (5.32)$$

Aspen Plus® simülasyon sonuçlarından elde edilen kütle dengliklerinden yararlanılarak hesaplanan ekserjilerden elde edilen ekserji verimlerinin sonuçları Bölüm 6'da verilmiştir.

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada, ekserji hesaplarının yapılabilmesi için gerekli kütle ve enerji dengesi sonuçları daha önceden de bahsedildiği gibi Aspen Plus® programı (Versiyon 13.2) kullanılarak elde edilmiştir. Yapılan simülasyonlardaki ürünler için mol fraksiyonları, mol akımları, ve kütle akımları Ek-B' de verilmiştir.

Verimler 5. bölümde anlatıldığı gibi hesaplanmıştır. Verimlerin tanımlanmasıyla ilgili detaylı bilgi bölüm 5.9' da gösterilmiştir.

Gazlaştırma Prosesi için:

$$\Psi_{\text{KİMYASAL}} = \frac{E_{0,\text{gazlar}}}{E_{0,\text{biyokütle}} + E_{0,\text{oksijen}}} \cdot 100 \quad (5.25)$$

$$\Psi_{\text{TOPLAM}} = \frac{E_{0,\text{gazlar}} + E_{\text{ph,gazlar}}}{E_{0,\text{biyokütle}} + E_{0,\text{oksijen}}} \cdot 100 \quad (5.28)$$

Kurutucu ile tasarlanmış gazlaştırma prosesi için:

$$\Psi_{\text{KİMYASAL}} = \frac{E_{0,\text{gazlar}} + E_{0,\text{su}}}{E_{0,\text{biyokütle}} + E_{0,\text{oksijen}}} \cdot 100 \quad (5.31)$$

$$\Psi_{\text{TOPLAM}} = \frac{E_{0,\text{gazlar}} + E_{\text{ph,gazlar}} + E_{0,\text{su}} + E_{\text{ph,su}}}{E_{0,\text{biyokütle}} + E_{0,\text{oksijen}}} \cdot 100 \quad (5.32)$$

Fischer-Tropsch Prosesi için:

$$\Psi_{\text{KİMYASAL}} = \frac{E_{0,\text{sıvıla}} + E_{0,\text{gazlar}}}{E_{0,\text{biyokütle}} + E_{0,\text{oksijen}}} \cdot 100 \quad (5.26)$$

$$\Psi_{\text{TOPLAM}} = \frac{E_{0,\text{sıvıla}} + E_{0,\text{gazlar}} + \sum E_{\text{çıkı}}^Q}{E_{0,\text{biyokütle}} + E_{0,\text{oksijen}} + \sum E_{\text{giriş}}^Q} \cdot 100 \quad (5.29)$$

Metanlaştırma Prosesi için:

$$\Psi_{\text{KİMYASAL}} = \frac{E_{0,\text{gazlar}}}{E_{0,\text{biyokütle}} + E_{0,\text{oksijen}}} \cdot 100 \quad (5.25)$$

$$\Psi_{\text{TOPLAM}} = \frac{E_{0,\text{gazlar}} + \sum E_{\text{çıkı}}^Q}{E_{0,\text{biyokütle}} + E_{0,\text{oksijen}} + \sum E_{\text{giriş}}^Q} \cdot 100 \quad (5.30)$$

6.1 Hava ile Gazlaştırma Prosesi Simülasyon Sonuçları

6.1.1 Kurutucu ünitesi olmadan hava ile gazlaştırma

Hava ile gazlaştırma prosesi daha önce Bölüm.4' de bahsedildiği gibi 3 değişik sıcaklık (700°C, 800°C ve 900°C) ve 3 değişik basınçta (1atm, 10atm ve 30atm) yapılmıştır.

Aspen Plus®'da oluşturulmuş kütle dengesi sonuçları kullanılarak, ekserji ve verim değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarla ilgili detaylı bilgi Ek-F' de verilmiştir. Hava ile gazlaştırma prosesi için hesaplanan sonuçlar Tablo 6.1 ve 6.2' de gösterilmiştir.

Tablo 6.1: Hava ile gazlaştırma prosesinde ürünlerin ekserji değerleri (Kurutucusuz)

T	P	$\Sigma \epsilon_{\text{mix}}$	$\Sigma x_i \cdot \epsilon_{i,0}$	$\Sigma \epsilon_0$	ΣE_0	E_{ph}	$E_{\text{toplamlam}}$
°C	atm	KJ/mol	KJ/mol	KJ/mol	GJ/h	GJ/h	GJ/h
700	1	-3,60	102,82	99,22	47,82	5,14	52,97
800	1	-3,56	94,32	90,76	45,63	6,62	52,26
900	1	-3,52	86,64	83,11	43,36	8,27	51,63
700	10	-4,43	150,49	146,06	41,66	4,02	45,49
800	10	-3,69	108,54	104,84	48,74	6,15	54,89
900	10	-3,57	96,88	93,30	46,38	7,83	54,21
700	30	-4,61	186,12	181,51	37,79	3,47	40,97
800	30	-3,96	137,81	133,85	52,01	5,28	57,29
900	30	-3,68	107,37	103,70	48,61	7,42	56,04

Tablo 6.2: Hava ile gazlaştırma prosesinde hesaplanan verim değerleri (Kurutucusuz)

T	P	$\Psi_{KİMYASAL}$	Ψ_{TOPLAM}
700°C	1 atm	73,72	81,65
800°C	1 atm	70,35	80,56
900°C	1 atm	66,84	79,58
700°C	10 atm	62,93	68,71
800°C	10 atm	72,72	81,90
900°C	10 atm	68,92	80,56
700°C	30 atm	56,90	61,69
800°C	30 atm	76,82	84,61
900°C	30 atm	70,75	81,55

Tablo 6.2'de gri renkle gösterilen simülasyonlarda %100 dönüşüm sağlanamamıştır. Bu simülasyonlarda biyokütlenin hepsi istenilen ürüne dönüşmediği ve ortamda bakiye olarak katı karbon olduğundan bu sonuçlar verimlilik değerlendirilmesi dışında tutulmuştur.

6.1.2 Kurutucu ünitesi kullanılarak hava ile gazlaştırma

Hava ile gazlaştırma prosesinin verimini arttırmak için kurutucu ünitesi eklenmiştir.

Simülasyonlar nem içeriği %10 ve %15 olarak değiştirilerek yapılmıştır. Seçilen basınç ve sıcaklıklar aşağıda belirtilmiştir.

700 °C için;

- Basınç = 1 atm, Nem içeriği = 10
- Basınç = 1 atm, Nem içeriği = 15

800 °C için;

- Basınç = 1 atm, Nem içeriği = 10
- Basınç = 1 atm, Nem içeriği = 15

900 °C için;

- Basınç = 10 atm, Nem içeriği = 10
- Basınç = 10 atm, Nem içeriği = 15

Hava kullanılarak ve kurutucu ünite eklenerek yapılan simülasyondaki ekserji değerleri Tablo 6.3' de gösterilmiştir.

Tablo 6.3: Kurutucu ünitesi içeren hava ile gazlaştırma prosesinin ürün akımlarındaki ekserji değerleri

T	P	Nem	$\Sigma \epsilon_{mix}$	$\Sigma x_i \cdot \epsilon_{i,0}$	$\Sigma \epsilon_0$	ΣE_0	E_{ph}	E_{toplam}
°C	atm	%	KJ/mol	KJ/mol	KJ/mol	GJ/h	GJ/h	GJ/h
700	1	10	-3,64	140,53	136,88	45,42	3,49	48,91
700	1	15	-3,64	128,74	125,09	46,13	3,89	50,02
800	1	10	-3,58	127,32	123,73	43,71	4,56	48,26
800	1	15	-3,60	117,46	113,86	44,32	5,05	49,37
900	10	10	-3,62	129,85	126,23	44,00	5,39	49,40
900	10	15	-3,62	119,79	116,17	44,70	5,98	50,68

Tablo 6.4: Kurutucu ünitesi içeren hava ile gazlaştırma prosesinin verimleri

T	P	Nem	$\Psi_{KİMYASAL}$	Ψ_{TOPLAM}
700°C	1 atm	27,3	73,72	81,65
700°C	1 atm	15	71,34	77,34
700°C	1 atm	10	70,40	75,77
800°C	1 atm	27,3	70,35	80,56
800°C	1 atm	15	68,53	76,32
800°C	1 atm	10	67,73	74,76
900°C	10 atm	27,3	68,92	80,56
900°C	10 atm	15	67,42	76,42
900°C	10 atm	10	66,75	74,89

Tablo 6.4'ten görüleceği gibi kurutucu eklendiğinde prosesin verim değerleri azalmaktadır.

6.2 Oksijen ile Gazlaştırma Prosesi Simülasyon Sonuçları

6.2.1 Kurutucu ünitesi olmadan oksijen ile gazlaştırma

Oksijen ile gazlaştırma prosesi için hesaplanan ekserji ve verim değerleri tablo 6.5 ve 6.6'de gösterilmiştir.

Tablo 6.5: Oksijen ile gazlaştırma prosesinde ürünlerin ekserji değerleri (Kurutucusuz)

T	P	$\Sigma \epsilon_{mix}$	$\Sigma x_i^* \epsilon_{i,0}$	$\Sigma \epsilon_0$	ΣE_0	E_{ph}	E_{toplam}
°C	atm	KJ/mol	KJ/mol	KJ/mol	GJ/h	GJ/h	GJ/h
700	1	-3,29	195,66	192,36	52,67	3,03	55,70
800	1	-3,20	186,41	183,21	51,44	3,79	55,23
900	1	-3,22	182,43	179,22	50,39	4,56	54,96
700	10	-3,59	172,47	168,89	40,18	2,75	42,68
800	10	-3,58	208,17	204,59	52,64	3,65	56,29
900	10	-3,29	186,65	183,36	50,94	4,53	55,46
700	30	-3,46	172,99	169,53	37,73	2,65	40,07
800	30	-3,74	196,16	192,42	45,44	3,46	48,72
900	30	-3,55	202,10	198,55	51,82	4,42	56,23

Tablo 6.6: Oksijen ile gazlaştırma prosesinde hesaplanan verim değerleri (Kurutucusuz)

T	P	$\Psi_{KIMYASAL}$	Ψ_{TOPLAM}
700°C	1 atm	77,85	82,33
800°C	1 atm	75,75	81,33
900°C	1 atm	74,04	80,74
700°C	10 atm	60,29	64,04
800°C	10 atm	77,56	82,94
900°C	10 atm	74,48	81,10
700°C	30 atm	56,90	60,42
800°C	30 atm	67,59	72,47
900°C	30 atm	75,81	82,27

Tablo 6.6'da gri renkle gösterilen simülasyon sonuçları değerlendirme dışında tutulmuştur, çünkü bu simülasyonlardaki koşullarda %100 dönüşüm sağlanamamış yani ve ortamda bakiye olarak katı karbon oluşmuştur.

6.2.2 Kurutucu ünitesi kullanılarak oksijen ile gazlaştırma

Hava ile gazlaştırma prosesinde olduğu gibi verimi arttırabilmek için oksijen ile gazlaştırma prosesine de kurutucu ünitesi eklenerek, 700 °C' de %10 ve %15 nem içeriği için simülasyonlar yapılmıştır.

Hesaplanan ekserji ve verim değerleri tablo 6.7 ve 6.8'de hesaplanan gösterilmiştir.

Tablo 6.7: Kurutucu ünitesi içeren oksijen ile gazlaştırma prosesinin ürün akımlarındaki ekserji değerleri

T	P	Nem	$\Sigma \epsilon_{mix}$	$\Sigma X_i \cdot \epsilon_{i,0}$	$\Sigma \epsilon_0$	ΣE_0	E_{ph}	E_{toplam}
°C	atm	%	KJ/mol	KJ/mol	KJ/mol	GJ/h	GJ/h	GJ/h
700	1	10	-2,94	206,91	203,97	46,32	2,39	48,71
700	1	15	-3,03	200,33	197,30	47,45	2,56	50,01

Tablo 6.8: Kurutucu ünitesi içeren oksijen ile gazlaştırma prosesinin verimleri

T	P	Nem	$\Psi_{KİMYASAL}$	Ψ_{TOPLAM}
700°C	1 atm	27,3	77,85	82,33
700°C	1 atm	10	70,01	73,60
700°C	1 atm	15	69,58	73,31

6.3 Fischer-Tropsch (FT) Prosesi Simülasyon Sonuçları

FT prosesi gazlaştırmadan sonra uygulanmaktadır. Besleme şartları için önemli parametrelerden biri de H₂/CO oranıdır. Bu oran göz önünde bulundurularak aşağıda gösterilen koşullarda FT prosesi simülasyonları gerçekleştirilmiştir.

Hava ile gazlaştırma

- Sıcaklık = 700 °C ve Basınç = 1 atm
- Sıcaklık = 800 °C ve Basınç = 1 atm
- Sıcaklık = 900 °C ve Basınç = 1 atm

Oksijen ile gazlaştırma

- Sıcaklık = 700 °C ve Basınç = 1 atm
- Sıcaklık = 800 °C ve Basınç = 1 atm
- Sıcaklık = 900 °C ve Basınç = 1 atm

Hesaplanan kimyasal ekserji ve verim değerleri tablo 6.9 ve 6.10'da listelenmiştir. Bu hesaplamalar 25°C ve 1atm çıkış koşullarına göre yapılmıştır. Bu koşullar çevre koşullarıyla aynı olduğu için fiziksel ekserji "0" dır.

Tablo 6.9: FT prosesi için ürünlerin ekserji değerleri

T	P	Gazlaştırma Tipi	$\Sigma \epsilon_{mix}$	$\Sigma x_i \cdot \epsilon_{i,0}$	$\Sigma \epsilon_0$	ΣE_0	$\Sigma E^Q_{çıkış}$
°C	atm		KJ/mol	KJ/mol	KJ/mol	GJ/h	GJ/h
700	1	Hava	-1,00	405,46	404,46	21,677	11,08
700	1	O ₂	-1,11	513,75	512,65	24,51	7,15
800	1	Hava	-0,84	375,93	375,09	20,683	12,16
800	1	O ₂	-1,07	488,26	487,19	25,372	7,89
900	1	Hava	-0,76	326,62	325,85	19,329	13,17
900	1	O ₂	-1,02	457,18	456,16	24,873	8,40

Tablo 6.10: FT prosesi için verim değerleri

Gazlaştırma Koşulları			H ₂ /CO Oranı	$\Psi_{KİMYASAL}$	Ψ_{TOPLAM}
T	P	Gazlaştırma Tipi			
700°C	1 atm	Hava	1,399	31,10	45,87
800°C	1 atm	Hava	1,234	31,54	47,66
900°C	1 atm	Hava	1,091	29,51	46,89
700°C	1 atm	O ₂	1,354	65,89	75,64
800°C	1 atm	O ₂	1,237	63,37	74,07
900°C	1 atm	O ₂	1,125	61,76	73,12

6.4 Metanlaşma ile Sentetik Doğal Gaz (SDG) Sentez Prosesi Simülasyon Sonuçları

Gazlaştırma prosesinde düşük sıcaklık ve yüksek basınçlarda yüksek metan konsantrasyonu oluşur, buna göre gazlaştırma prosesindeki uygun koşullar seçilerek SDG üretimi için aşağıdaki simülasyonlar yapılmıştır

Hava ile gazlaştırma

- 700 °C ve 1 atm

- 800 °C ve 30 atm
- 900 °C ve 30 atm

Oksijen ile gazlaştırma

- 700 °C ve 1 atm
- 800 °C ve 10 atm
- 900 °C ve 30 atm

Yukarıda listelenen prosesler için hesaplanan ekserji ve verim değerleri tablo 6.11 ve 6.12’de gösterilmiştir.

Tablo 6.11: Metanlaştırma ile SDG sentez prosesi için ürünlerin ekserji değerleri

T	P	Gazlaştırma	$\Sigma \epsilon_{mix}$	$\Sigma x_i \cdot \epsilon_{i,0}$	$\Sigma \epsilon_0$	ΣE_0	$\Sigma E^Q_{ÇIKIŞ}$	$\Sigma E^Q_{GİRİŞ}$
°C	atm	Tipi	KJ/mol	KJ/mol	KJ/mol	GJ/h	GJ/h	GJ/h
700	1	Hava	-1,64	153,49	151,85	39,32	13,027	0,466
700	1	O ₂	-1,10	740,23	739,13	42,84	8,710	1,844
800	30	Hava	-1,90	220,11	218,21	42,08	7,157	0,208
800	10	O ₂	-1,13	735,12	733,99	43,91	8,229	1,048
900	30	Hava	-1,70	169,25	167,55	41,06	9,147	1,096
900	30	O ₂	-1,10	740,70	739,60	43,01	7,362	0,994

Tablo 6.12: Metanlaştırma ile SDG sentez prosesi için verim değerleri

T	P	Gazlaştırma Tipi	$\Psi_{KİMYASAL}$	Ψ_{TOPLAM}
700°C	1 atm	Hava	51,58	68,24
800°C	30 atm	Hava	61,71	71,99
900°C	30 atm	Hava	59,11	71,15
700°C	1 atm	O ₂	57,88	67,95
800°C	10 atm	O ₂	63,37	74,12
900°C	30 atm	O ₂	62,81	72,51

6.5 Üretilen Sentetik Doğal Gazın (SDG) Hollanda/Slochteren' deki Doğal Gaz İle Karşılaştırılması

Aspen Plus® simülasyonu ile üretilen SDG ile Hollanda/Slochteren' deki doğal gazın özelliklerinin kıyaslanması tablo 6.13'de gösterilmiştir.

Tablo 6.13: Üretilen SDG ile Hollanda/Slochteren' deki doğal gazın kıyaslanması

T °C	P atm	Gazlaştırma Tipi	CO	H ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	H ₂ O
700	1	Hava	0,001	0,008	0,029	0,181	0,780	0,002
800	30	Hava	0,000	0,006	0,035	0,261	0,695	0,002
900	30	Hava	0,000	0,005	0,033	0,200	0,759	0,002
700	1	O ₂	0,002	0,023	0,092	0,881	0,000	0,003
800	10	O ₂	0,002	0,022	0,099	0,875	0,000	0,003
900	30	O ₂	0,002	0,023	0,092	0,881	0,000	0,003
Hollanda Doğal Gazı			0,000	0,000	0,009	0,848	0,144	0,000

7. VARGILAR VE ÖNERİLER

7.1 VARGILAR

Bu tez çalışmasında Aspen Plus® Programı kullanılarak katı atıklardan biyoyakıtların sentez teknolojileri incelenmiştir. Verimli proseslerin tayini için simülasyonlar değişik sıcaklık ve basınçlarda yapılmıştır. Kimyasal ve termal ekserji akışını da içeren toplam ekserjiye göre iki çeşit verim hesaplanmıştır.

Gazlaştırma prosesleri daha önce 4.bölüm' de bahsedildiği gibi üç değişik sıcaklık (700°C, 800°C ve 900°C) ve üç değişik basınçta (1bar, 10bar ve 30bar) yapılmıştır.

Hava kullanılan gazlaştırma prosesinde bakiye olarak katı karbonun oluştuğu bazı simülasyonlarda tam bir dönüşüm sağlanamadığı için verimlilik değerlendirmesi yapılmamıştır. Sabit basınçlarda sıcaklığın artmasıyla ekserjetik verimliliğin azaldığı görülmektedir. Sabit sıcaklıklarda basıncın artırılmasıyla ise verimlilikte değişiklik olmadığı söylenebilir. Hava kullanılan gazlaştırma prosesinde simülasyon sonuçlarına göre ekserjetik açıdan en verimli proses 700°C ve 1bar, en düşük verimli proses ise 900°C ve 1bar koşullarında meydana gelmiştir.

Biyokütlenin %100 dönüştürüldüğü tüm simülasyonlara bakıldığında, 700°C sıcaklık ve 1 bar basınçta simülasyonu yapılan prosesin en verimli proses olduğu görülmektedir. Fakat 900°C ve 1 bar' de tasarlanan simülasyonun ise en düşük verimli gazlaştırma prosesi olduğu saptanmıştır.

Kurutucu ünitesi eklenmiş hava ile gazlaştırma prosesinde belirlenen nem oranları, sıcaklık ve basınç değerlerinde yapılan simülasyonlarda nem oranı azaldıkça ekserjetik verimliliğin de düştüğü görülmüştür. Dolayısıyla katı atık kullanılarak gerçekleştirilecek gazlaştırma proseslerinde katı atığın nem içeriğinin kurutucu ünitesi ile azaltılarak gazlaştırıcıya beslenmesi ekserjetik verimi olumsuz olarak etkilemektedir. Katı atığın bünyesindeki nem gazlaştırma reaksiyonlarına olumlu katkı sağlamaktadır.

Oksijen kullanılan gazlaştırma prosesinde yine bakiye olarak katı karbonun oluştuğu simülasyonlar değerlendirme dışı bırakılmıştır. Ekserjetik verimler, hava kullanılarak yapılan gazlaştırmada olduğu gibi, sabit basınçta sıcaklığın

arttırılmasıyla azalma eğilimi göstermektedir. Sabit sıcaklıkta basıncın arttırılmasının ise ekserjetik verim üzerine etki etmediği söylenebilir.

Katı atığın dönüşümünün sağlanamadığı diğer oksijen ile gazlaştırma simülasyonlara bakıldığında, 700°C sıcaklık ve 1 bar basınçta tasarlanan prosesin en verimli proses olduğu görülmektedir. Fakat 900°C ve 1 bar' de tasarlanan simülasyonun ise en düşük verimli gazlaştırma prosesi olduğu saptanmıştır.

Hava ile gazlaştırma prosesinde olduğu gibi verimi arttırabilmek için oksijen ile gazlaştırma prosesine kurutucu eklenmiştir. Ancak, yine biyokütlenin nem içeriği azaltıldığında ekserjetik verimin düştüğü gözlenmiştir.

Oksijen veya hava ile yapılan gazlaştırma proseslerinde verimlilikle ilgili benzer eğilimler saptanmıştır. Ancak gazlaştırma prosesleri kıyaslandığında oksijen ile yapılan gazlaştırmanın hava ile yapılan gazlaştırmaya göre ekserjetik açıdan daha verimli olduğu görülür.

Fischer-Tropsch prosesi hava ve oksijen ile yapılan gazlaştırma üniteleriyle entegre edilerek tasarlanmıştır. Bu proste kimyasal ekserji veriminin sıcaklığın artmasıyla azaldığı, tam tersine toplam ekserji veriminin ise sıcaklığın artmasıyla arttığı görülmektedir. Çünkü FT prosesi gazlaştırma gibi adyabatik bir proses değildir ve termal ekserji akımı toplam ekserji hesaplanırken dikkate alınır. Simülasyon sonuçlarına göre; FT sentezi için düşük sıcaklıkta gazlaştırma yapmak uygundur. Ayrıca H₂/CO oranı FT prosesinin verimini etkiler. Eğer H₂/CO oranı yüksek ise, kimyasal ekserji verimliliğinin de yüksek oldu simülasyon sonuçlarından görülür. Ayrıca gazlaştırma aracı da bu prosesin verimini etkiler. Oksijen ile yapılan gazlaştırma ünitesini içeren FT sentezi prosesinin daha verimli olduğu görülmüştür.

Yapılan FT prosesi simülasyonlarında kimyasal ekserji verimliliğinin 700 °C ve 1 bar proses şartları için en yüksek değeri aldığı, tam tersine 900 °C ve 1 bar basınçta toplam ekserji verimliliğinin en yüksek olduğu yapılan hesaplamalarla belirlenmiştir.

SDG üretme prosesi simülasyonları da her iki çeşit gazlaştırma ünitesiyle entegre edilerek modellenmiştir. Hava ile gazlaştırma da kimyasal ekserji verimliliği %59 civarlarında kalırken oksijen ile yapılan gazlaştırmayı içeren SDG üretim prosesinde %67 'ye ulaşılmaktadır.

Ek olarak Slochteren' de çıkarılan Hollanda doğal gazı ile üretilen SDG arasında bir kıyaslama yapılırsa, oksijen ile yapılan gazlaştırma ünitesini içeren SDG prosesinde elde edilen bileşim sonuçları ile kıyaslanan doğal gazın benzerlik gösterdiği ve direk olarak doğal gaz boru hattına beslenebileceği görülür. Hava ile yapılan

gazlaştırmada ise ürün akımındaki aşırı azot giderildikten sonra elde edilen SDG doğal gaz olarak kullanılabilir.

En verimli SDG üretimi proseslerinin, hava ile yapılan gazlaştırmada 800°C ve 30 bar, oksijen ile yapılan gazlaştırmada ise 800°C ve 10 bar gazlaştırma koşullarında sağlandığı görülmüştür. En düşük verimli SDG üretim proseslerinin ise yüksek sıcaklık ve yüksek basınçlarda oluştuğu görüldü.

Yukarıda bahsedilen tüm vargılara göre ise; bu çalışmada kimyasal ekserji verimi açısından en verimli prosesin 700°C ve 1bar de oksijen ile yapılan gazlaştırma prosesi, en düşük verimli prosesin ise 900°C ve 1bar basınçta simülasyonu yapılan FT prosesinin olduğu belirlenmiştir.

7.2 ÖNERİLER

Bundan sonraki çalışmalar için yapılan öneriler aşağıda listelenmiştir.

- Katı atık kömür veya diğer biyoyakıt kaynakları gibi hammaddelerle birlikte kullanılarak değerlendirilirse verimlilik arttırılabilir.
- Değerşik bileşimlere sahip katı atık akımları hammadde olarak kullanılabilir.
- “Fischer-Tropsch” ve “Metanlaşma” prosesleri birlikte kullanılarak verim arttırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Türe, S., Uzun, D. and Ture, I.E., 1997. The potential use of sweet sorghum as a non-polluting source of energy, *Energy*, **22**:9–17.
- [2] Lens, P., Westermann, M.H., Moreno, A., 2005. *Bio-fuels for Fuel Cells*, IWA Press, London.
- [3] Faaij, André P.C., 2006. Bio-energy in Europe: changing technology choices, *Energy Policy* **34**, 322–342.
- [4] Energy research Center of the Netherlands (ECN), Phyllis.nl Database, www.ecn.nl, Access November 2006.
- [5] Channiwala S.A. and Parikh PP, 2002. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid, and gaseous fuels, *Fuel*, **81(8)**, 63–1051.
- [6] Finet, C., 1987. Heating value of municipal solid waste”, *Waste Management and Research*, **5**, 141-145.
- [7] Themelis, N.J., 2002. Integrated management of solid wastes for New York City, *American Society of Mechanical Engineers Proceedings of NAWTEC*, 10 May, p. 69-86.
- [8] Themelis, N.J. and Kim, Y.H., 2002. Material and energy balances in a large-scale aerobic bioconversion cell, *Waste Management and Research*, **20**, 234-242.
- [9] Puppen, D., 2002. Environmental evaluation of bio-fuels, *Period Polytech Ser Soc Man Sci.*, **10**, 95–116.
- [10] Advanced Energy Strategies, Inc., 2004. Investigation into Municipal Solid Waste Gasification for Power Generation, Prepared for: Alameda Power & Telecom, *Final Report to the Public Utilities Board*, September 7.
- [11] ETBE® website. Product of LUDECOL S.A. <http://www.etbe.com.co>
- [12] Bridgwater, A. V., 1995. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation, *Fuel*, **74**, 631-653.
- [13] Rezaian, J. and Cheremisinoff, N.P., 2005. *Gasification Technologies – A Primer for Engineers and Scientists*, Taylor & Francis Group, CRC Press, New York.
- [14] Henricus A.J. V. D., 2001. The Fischer-Tropsch synthesis: A mechanistic study using transient isotopic tracing, *PhD Thesis*, Technische Universiteit Eindhoven, The Netherlands.
- [15] Dry, M. E., 2001. High quality diesel via the FS process - a review”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **77**, 43-50.
- [16] Rauch, R., 2001-2003. Biomass Gasification to produce Synthesis Gas for Fuel Cells, Liquid Fuels and Chemicals, *IEA Bioenergy Agreement*, Task 33: Thermal Gasification of Biomass.

- [17] Dry, M. E., 2002. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000, *Catalyst today*, **71**, 90-227-241.
- [18] Flory, P. J., 1936. Molecular Size Distribution in Linear Condensation Polymers, *Journal of the American Chemical Society*, **58**, 1877-1885.
- [19] Prins, M. J., Ptasinski, K. J. and Janssen, F. J. J.G., 2005. Exergetic optimisation of a production process of Fischer–Tropsch fuels from biomass, *Fuel Processing Technology*, **86**, 375– 389.
- [20] Zwart, R.W.R., Boerrigter, H., Deurwaarder, E.P., van der Meijden, C.M., van Paasen, S.V.B. (2006, November) “Production of Synthetic Natural Gas (SNG) from Biomass”, ECN Report, The Netherlands.
- [21] Hagen, M., Polman, E.; Myken, A., Jensen, J., Jönsson, O. and Dahl, A. 2001. Adding gas from biomass to the gas grid, *Altener*, **XVII/4**, 1030/Z/99-412.
- [22] Boerrigter, H. and Zwart, R.W.R., 2004. High efficiency co-production of Fischer-Tropsch (FT) transportation fuels and Substitute Natural Gas (SNG) from biomass, *ECN Report*, The Netherlands.
- [23] Aspen Plus® Getting Started Modeling Processes with Solids (Version 10.2), Aspen Technology, Inc., February 2000.
- [24] Aspen Plus® Program Database.
- [25] Mozaffarian, M. and Zwart, R.W.R., 2003. Feasibility of biomass / waste-related SNG production Technologies, *ECN Final Report*, The Netherlands.
- [26] Mozaffarian, M., Zwart, R.W.R., Boerrigter, H., Deurwaarder, E.P. and Kersten, S.R.A., 2004. Green gas as SNG (synthetic natural gas) a renewable fuel with conventional quality, *ECN Report*, The Netherlands.
- [27] Kotas, T.J., 1995. The exergy method of thermal plant analyses, Kreiger Publishing Company, Florida.
- [28] Ptasinski, K.J., 1993. Process Thermodynamica, deel B, Technische Universiteit Eindhoven, Faculteit Scheikundige Technologie, Eindhoven/The Netherlands.
- [29] Szargut, J. and Morris, D.R., 1988. Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes, Hemisphere Publishing Corporation, ISBN 0-89116-574-6, USA.
- [30] Barin, I., 1989. Thermochemical data of pure substances, Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft GmbH.
- [31] Szargut, J., 2005. Exergy method: technical and ecological applications, WIT Pres, Boston, USA.

EKLER

EK – A

A.1. SEÇİLEN KATI ATIK AKIMININ ÖZELLİKLERİNİN HESAPLANMASI

Bu tez çalışmasında, seçilen katı atık bileşimi için hesaplanan değerler Tablo A.1, A.2, A.3 ve A.4'de gösterilmiştir.

Tablo A.1: Seçilen katı atığın kuru ve yaş olarak kısa analiz değerleri

Bileşenler	Yaş Analiz	Kuru Analiz
KISA ANALİZ	<i>(%ağırlık)</i>	<i>(%ağırlık)</i>
Sabit Karbon	5,6	7,70
Uçucu madde	52,0	71,53
Kül	15,1	20,77
Nem	27,3	
TOPLAM	100,0	100,00

Tablo A.2: Seçilen katı atığın element analizi değerleri

ELEMENT ANALİZİ	<i>%ağırlık (kuru ve külsüz)</i>	<i>%ağırlık (kuru ve külsüz)</i>
C	55,7	58,45
H	7,3	7,65
O	32,3	33,90
S	0,4	
N	1,0	
Cl	1,0	
TOPLAM	97,7	100

Tablo A.3: Seçilen katı atığın atomik oranları

ATOMİK ORAN	DEĞER
O/C	0,435
H/C	1,5706
N/C	0,01585

Seçilen katı atığın ekserjisini hesaplayabilmek için 5. bölümde belirtildiği gibi β , Üst Isıl Değer (HHV) ve Alt Isıl Değer (LHV) değerlerine ihtiyacımız vardır. O/C oranımız 0,435 olduğundan 5. bölümde belirtilen aşağıdaki formül (5.23) β değerini belirlemek için kullanılmıştır.

$$\beta = 1.0437 + 0.0140 \cdot \frac{H}{C} + 0.0968 \cdot \frac{O}{C} + 0.0467 \cdot \frac{N}{C} \quad \frac{O}{C} \leq 0.5 \quad (5.23)$$

Aşağıda verilen, 2. bölümdeki Channiwala ve Parikh [5] formülü (2.1) kullanılarak Üst Isıl Değer (HHV) hesaplanmıştır.

$$HHV = 0,3491 \cdot C + 1,1783 \cdot H + 0,1005 \cdot S - 0,1034 \cdot O - 0,0151 \cdot N - 0,0211 \cdot ASH \quad (2.1)$$

Alt ısıl değer ise aşağıda verilen C. Finet [6] (1985) formülü (2.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$LHV = HHV \cdot (1 - H_2O_i) - 2440 \cdot (H_2O_i + 9 \cdot H_i) \quad (2.2)$$

Denklemler 5.22 kullanılarak biyokütle kaynağı olarak seçilen katı atığın standart kimyasal ekserjisi elde edilmiştir.

$$\epsilon_{0,biyokütle} = \beta \cdot LHV_{biyokütle} \quad (5.22)$$

Hesaplanan β , HHV, LHV ve $\epsilon_{0,biyokütle}$ değerleri tablo A.4'de gösterilmiştir.

Tablo A.4: Biyokütlenin ısıl değerleri, hesaplanan β faktörü ve standart kimyasal ekserjisi

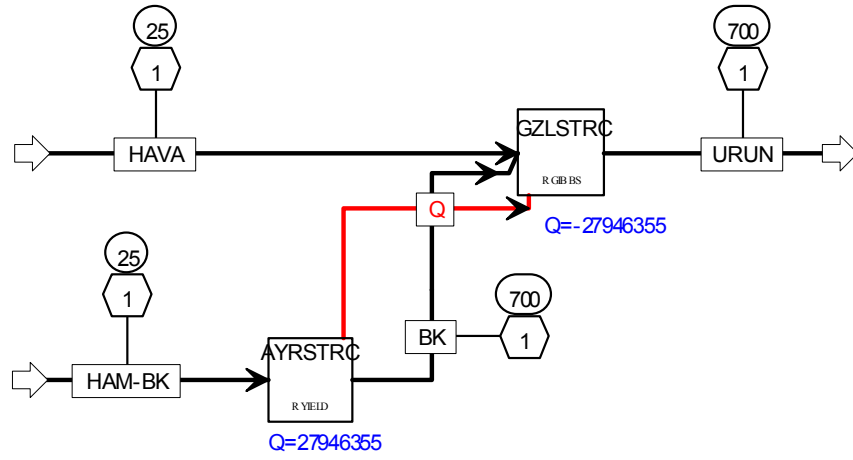
BİLEŞEN	BİRİM	DEĞER
β	[-]	1,109
HHV	KJ/kg	25477
LHV	KJ/kg	16255
$\epsilon_{0,biomass}$	KJ/kg	18019

EK – B

ASPEN PLUS® PROGRAMI SİMÜLASYON SONUÇLARI

Aşağıda seçilen bazı Aspen® Plus simülasyon sonuçları listelenmiştir. Tüm simülasyon programları eklenen CD’de verilmiştir.

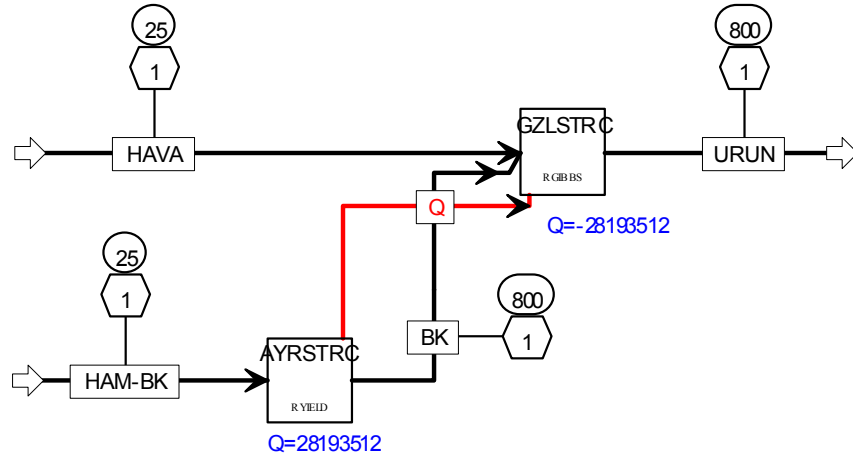
B.1. HAVA İLE GAZLAŞTIRMA SİMÜLASYONU SONUÇLARI



Şekil B.1: 700°C ve 1bar Koşullarında Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması

Tablo B.1: 700°C ve 1bar Koşullarında Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu

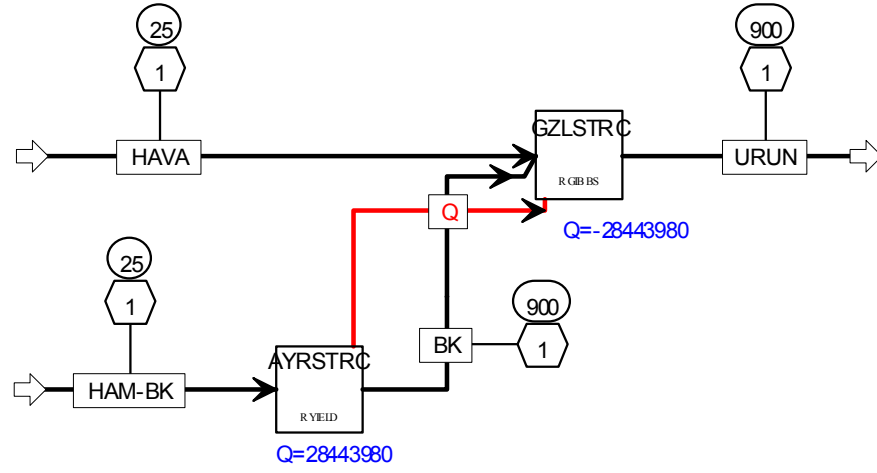
Akım Numarası	HAVA	HAM-BK	BK	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	700	700
Basınç(bar)	1	1	1	1
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	0,575	1,000
Molar Debi (kmol/h)	256,30	36,00	308,96	482,09
Bileşen Debileri (kmol/h)				
Katı Atık	0	36,00	0	0
O ₂	53,82	0	27,73	0
N ₂	202,48	0	0	202,48
C	0	0	127,36	0
H ₂	0	0	99,32	109,45
CO	0	0	0	78,24
CO ₂	0	0	0	48,31
CH ₄	0	0	0	0,81
H ₂ O	0	0	54,55	42,80



Şekil B.2: 800°C ve 1bar Koşullarında Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması

Tablo B.2: 800°C ve 1bar Koşullarında Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu

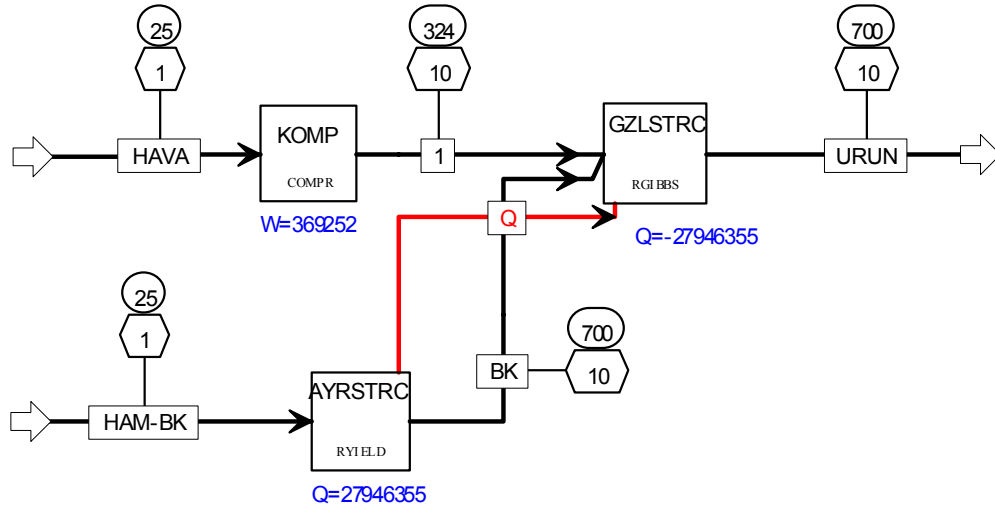
Akım Numarası	HAVA	HAM-BK	BK	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	800	800
Basınç(bar)	1	1	1	1
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	0,575	1,000
Molar Debi (kmol/h)	280,56	36,00	308,96	502,81
Bileşen Debileri (kmol/h)				
Katı Atık	0	36,00	0	0
O ₂	58,92	0	27,73	0
N ₂	221,64	0	0	221,64
C	0	0	127,36	0
H ₂	0	0	99,32	99,76
CO	0	0	0	80,86
CO ₂	0	0	0	46,47
CH ₄	0	0	0	0,03
H ₂ O	0	0	54,55	54,05



Şekil B.3: 900°C ve 1bar Koşullarında Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması

Tablo B.3: 900°C ve 1bar Koşullarında Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu

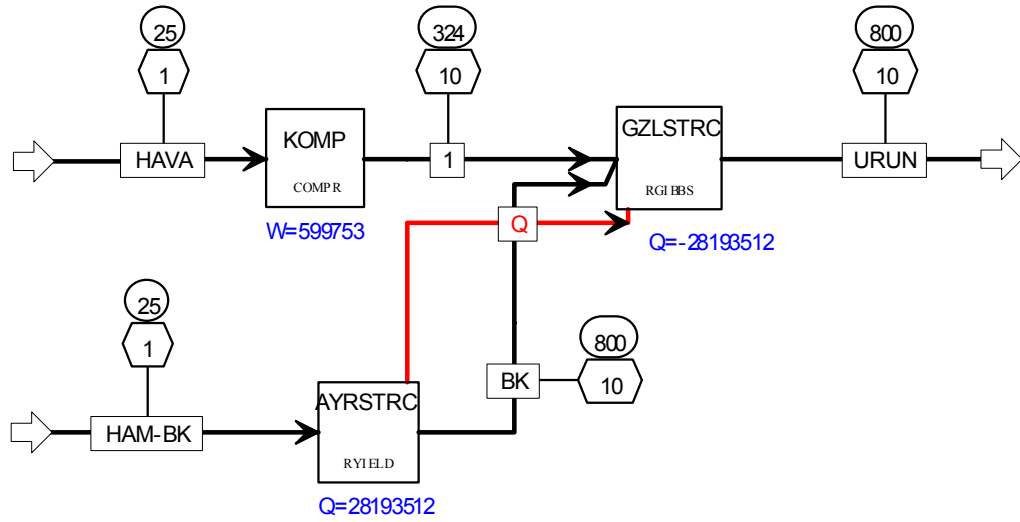
Akım Numarası	HAVA	HAM-BK	BK	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	900	900
Basınç(bar)	1	1	1	1
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	0,575	1,000
Molar Debi (kmol/h)	304,45	36,00	308,96	521,75
Bileşen Debileri (kmol/h)				
Katı Atık	0	36,00	0	0
O ₂	63,93	0	27,73	0
N ₂	240,52	0	0	240,52
C	0	0	127,36	0
H ₂	0	0	99,32	89,08
CO	0	0	0	81,63
CO ₂	0	0	0	45,73
CH ₄	0	0	0	0
H ₂ O	0	0	54,55	64,79



Şekil B.4: 700°C ve 10bar Koşullarında Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması

Tablo B.4: 700°C ve 10bar Koşullarında Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu

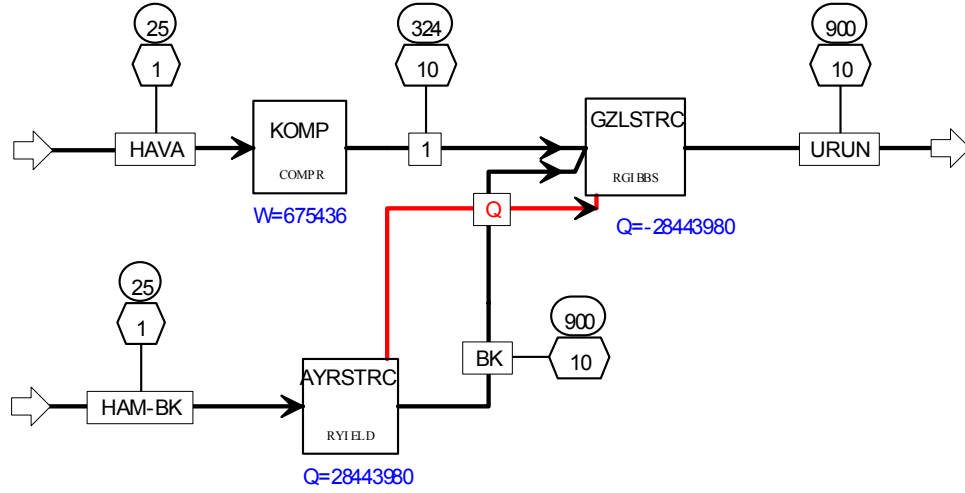
Akım Numarası	HAVA	HAM-BK	BK	1	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	700	323,6	700
Basınç(bar)	1	1	10	10	10
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	0,575	1,000	1,000
Molar Debi (kmol/h)	149,87	36,00	308,96	149,87	363,83
Bileşen Debileri (kmol/h)					
Katı Atık	0	36,00	0	0	0
O ₂	31,47	0	27,73	31,47	0
N ₂	118,40	0	0	118,40	118,40
C	0	0	127,36	0	28,44
H ₂	0	0	99,32	0	68,98
CO	0	0	0	0	38,17
CO ₂	0	0	0	0	42,86
CH ₄	0	0	0	0	17,91
H ₂ O	0	0	54,55	0	49,06



Şekil B.5: 800°C ve 10bar Koşullarında Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması

Tablo B.5: 800°C ve 10bar Koşullarında Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu

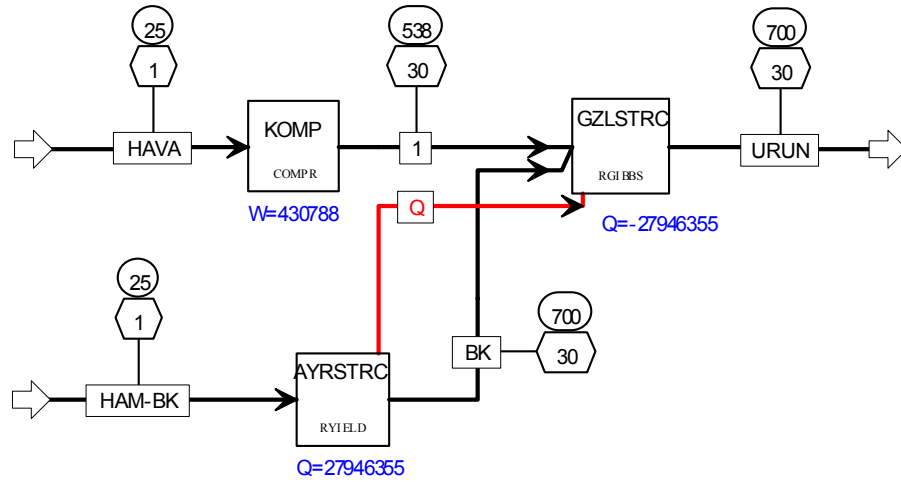
Akım Numarası	HAVA	HAM-BK	BK	1	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	800	323,6	800
Basınç(bar)	1	1	10	10	10
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	0,575	1,000	1,000
Molar Debi (kmol/h)	243,43	36,00	308,96	243,43	464,88
Bileşen Debileri (kmol/h)					
Katı Atık	0	36,00	0	0	0
O ₂	51,12	0	27,73	51,12	0
N ₂	192,31	0	0	192,31	192,31
C	0	0	127,36	0	0
H ₂	0	0	99,32	0	97,78
CO	0	0	0	0	81,23
CO ₂	0	0	0	0	41,80
CH ₄	0	0	0	0	4,33
H ₂ O	0	0	54,55	0	47,42



Şekil B.6: 900°C ve 10bar Koşullarında Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması

Tablo B.6: 900°C ve 10bar Koşullarında Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu

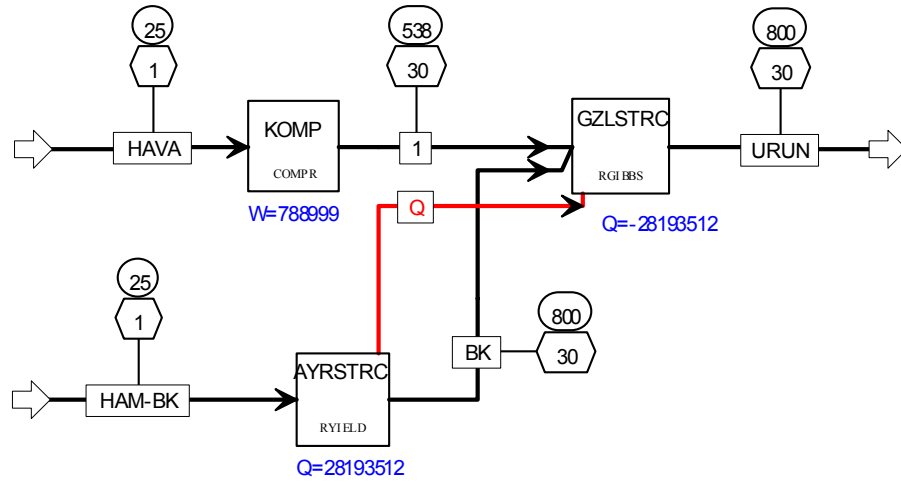
Akım Numarası	HAVA	HAM-BK	BK	1	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	900	323,6	900
Basınç(bar)	1	1	10	10	10
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	0,575	1,000	1,000
Molar Debi (kmol/h)	274,15	36,00	308,96	274,15	497,11
Bileşen Debileri (kmol/h)					
Katı Atık	0	36,00	0	0	0
O ₂	57,57	0	27,73	57,57	0
N ₂	216,58	0	0	216,58	216,58
C	0	0	127,36	0	0
H ₂	0	0	99,32	0	95,41
CO	0	0	0	0	86,63
CO ₂	0	0	0	0	40,38
CH ₄	0	0	0	0	0,35
H ₂ O	0	0	54,55	0	57,76



Şekil B.7: 700°C ve 30bar Koşullarında Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması

Tablo B.7: 700°C ve 30bar Koşullarında Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu

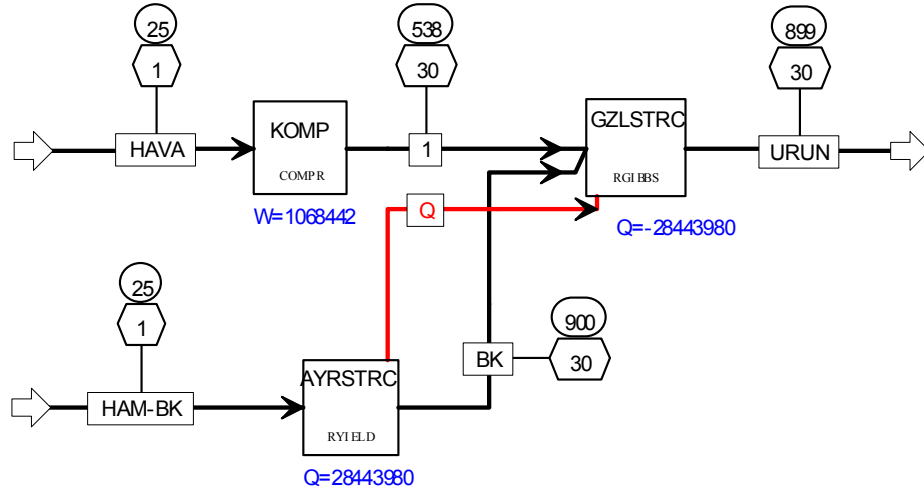
Akım Numarası	HAVA	HAM-BK	BK	1	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	700	538,3	700
Basınç(bar)	1	1	30	30	30
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	0,572	1,000	1,000
Molar Debi (kmol/h)	99,55	36,00	308,96	99,55	306,03
Bileşen Debileri (kmol/h)					
Katı Atık	0	36,00	0	0	0
O ₂	20,91	0	27,73	20,91	0
N ₂	78,65	0	0	78,65	78,65
C	0	0	127,36	0	43,81
H ₂	0	0	99,32	0	43,11
CO	0	0	0	0	18,35
CO ₂	0	0	0	0	38,30
CH ₄	0	0	0	0	26,94
H ₂ O	0	0	54,55	0	56,87



Şekil B.8: 800°C ve 30bar Koşullarında Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması

Tablo B.8: 800°C ve 30bar Koşullarında Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu

Akım Numarası	HAVA	HAM-BK	BK	1	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	800	538,3	800
Basınç(bar)	1	1	30	30	30
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	0,573	1,000	1,000
Molar Debi (kmol/h)	182,33	36,00	308,96	182,33	388,60
Bileşen Debileri (kmol/h)					
Katı Atık	0	36,00	0	0	0
O ₂	38,29	0	27,73	38,29	0
N ₂	144,04	0	0	144,04	144,04
C	0	0	127,36	0	8,00
H ₂	0	0	99,32	0	72,02
CO	0	0	0	0	60,64
CO ₂	0	0	0	0	40,39
CH ₄	0	0	0	0	18,34
H ₂ O	0	0	54,55	0	45,17

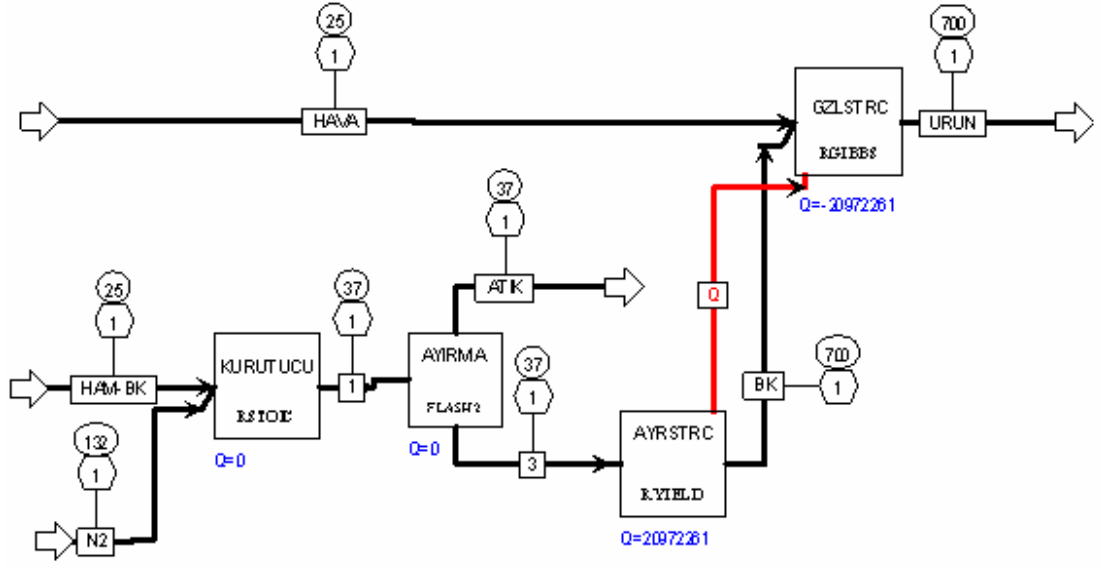


Şekil B.9: 900°C ve 30bar Koşullarında Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması

Tablo B.9: 900°C ve 30bar Koşullarında Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu

Akım Numarası	HAVA	HAM-BK	BK	1	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	900	538,3	899
Basınç(bar)	1	1	30	30	30
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	0,574	1,000	1,000
Molar Debi (kmol/h)	246,91	36,00	308,96	246,91	468,82
Bileşen Debileri (kmol/h)					
Katı Atık	0	36,00	0	0	0
O ₂	51,85	0	27,73	51,85	0
N ₂	195,06	0	0	195,06	195,06
C	0	0	127,36	0	0
H ₂	0	0	99,32	0	93,71
CO	0	0	0	0	86,23
CO ₂	0	0	0	0	37,40
CH ₄	0	0	0	0	3,74
H ₂ O	0	0	54,55	0	52,69

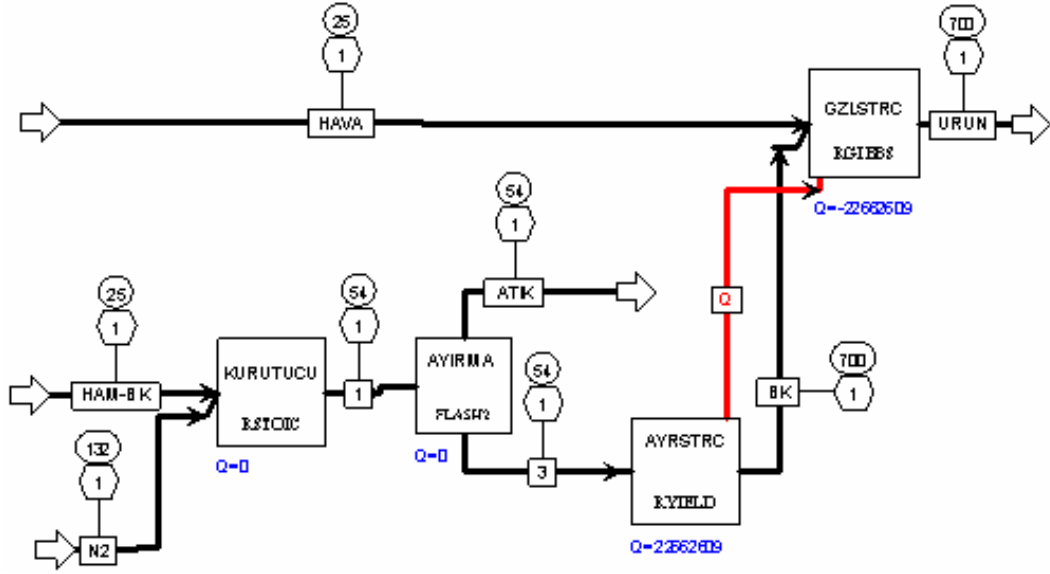
B.2. KURUTUCU EKLENEREK YAPILAN HAVA İLE GAZLAŞTIRMA SİMÜLYASYONU SONUÇLARI



Şekil B.10: 700°C ve 1bar Koşullarında Kurutucu Eklenerek Yapılan Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması (Nem içeriği %10)

Tablo B.10: 700°C ve 1bar Koşullarında Kurutucu Eklenerek Yapılan Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu (Nem içeriği %10)

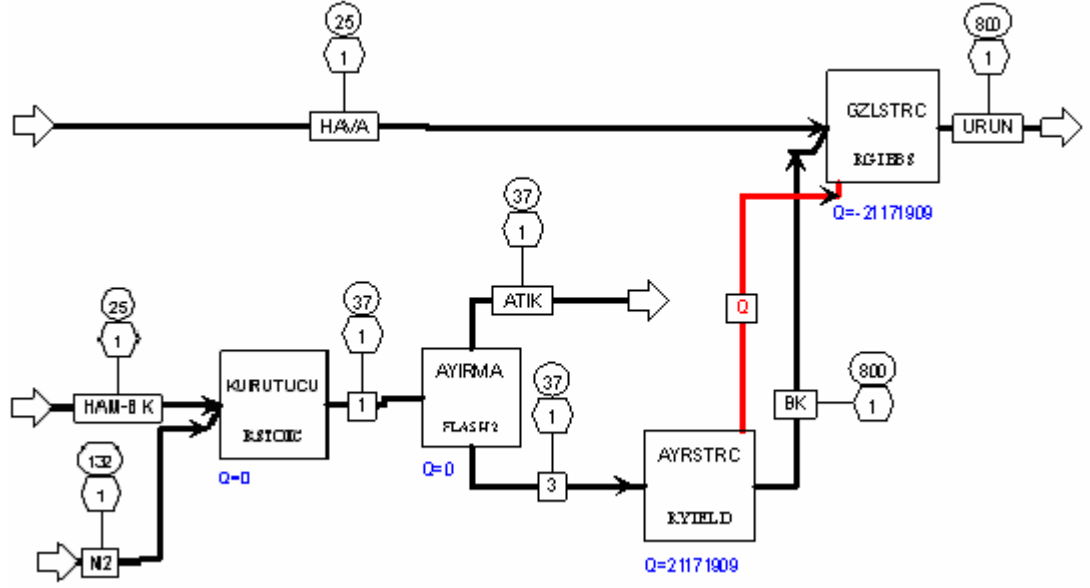
Akım Numarası	HAVA	HAM-BK	AZOT	1	3	BK	ATIK	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	132	37,40	37,40	700	37,40	700
Basınç(bar)	1	1	1	1	1	1	1	1
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	1,000	0,865	0,000	0,575	1,000	1,000
Molar Debi (kmol/h)	138,67	36,00	642,46	680,87	29,08	249,57	680,87	331,92
Bileşen Debileri (kmol/h)								
Katı Atık	0	36,00	0	0	29,08	0	0	0
O ₂	29,12	0	0,64	0,64	0	22,40	0,64	0
N ₂	109,55	0	641,81	641,81	0	0	641,81	109,55
C	0	0	0	0	0	102,88	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	80,23	0	98,33
CO	0	0	0	0	0	0	0	75,00
CO ₂	0	0	0	0	0	0	0	25,47
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0	2,41
H ₂ O	0	0	0	38,41	0	44,07	38,41	21,16



Şekil B.11: 700°C ve 1bar Koşullarında Kurutucu Eklenecek Yapılan Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması (Nem içeriği %15)

Tablo B.11: 700°C ve 1bar Koşullarında Kurutucu Eklenecek Yapılan Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu (Nem içeriği %15)

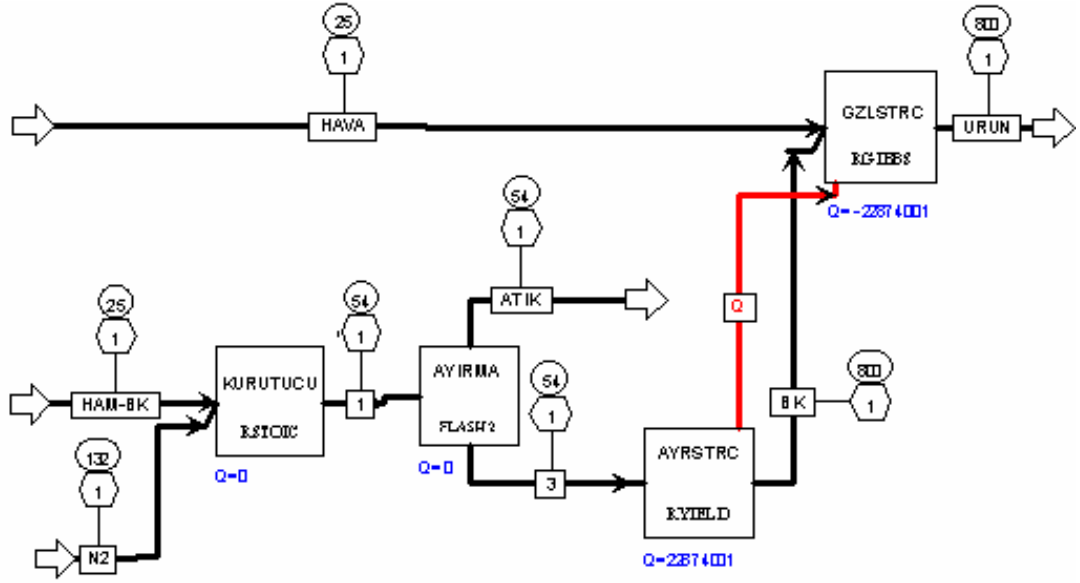
Akım Numarası	HAVA	HAM-BK	AZOT	1	3	BK	ATIK	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	132	53,50	53,50	700	53,50	700
Basınç(bar)	1	1	1	1	1	1	1	1
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	1,000	0,857	0,000	0,575	1,000	1,000
Molar Debi (kmol/h)	166,98	36,00	642,46	671,37	30,79	264,25	671,37	368,89
Bileşen Debileri (kmol/h)								
Katı Atık	0	36,00	0	0	30,79	0	0	0
O ₂	35,07	0	0,64	0,64	0	23,71	0,64	0
N ₂	131,92	0	641,81	641,81	0	0	641,81	131,92
C	0	0	0	0	0	108,93	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	84,95	0	101,87
CO	0	0	0	0	0	0	0	76,23
CO ₂	0	0	0	0	0	0	0	30,91
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0	1,79
H ₂ O	0	0	0	28,92	0	46,66	28,92	26,16



Şekil B.12: 800°C ve 1bar Koşullarında Kurutucu Eklenecek Yapılan Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması (Nem içeriği %10)

Tablo B.12: 800°C ve 1bar Koşullarında Kurutucu Eklenecek Yapılan Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu (Nem içeriği %10)

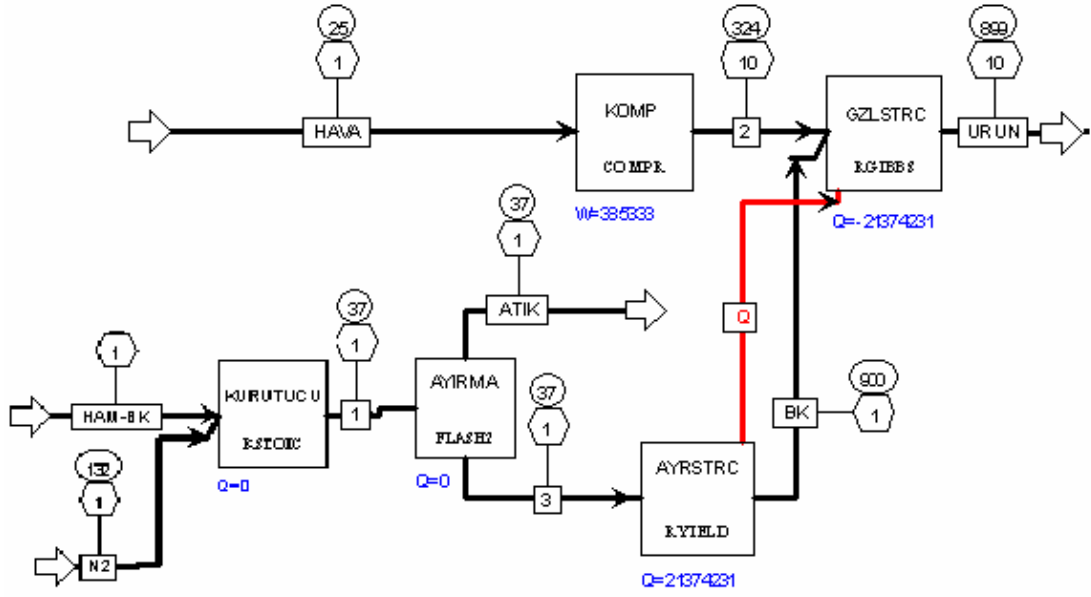
Akım Numarası	HAVA	HAM-BK	AZOT	1	3	BK	ATIK	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	132	37,40	37,40	800	37,40	800
Basınç(bar)	1	1	1	1	1	1	1	1
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	1,000	0,865	0,000	0,575	1,000	1,000
Molar Debi (kmol/h)	159,90	36,00	642,46	680,87	29,08	249,57	680,87	353,27
Bileşen Debileri (kmol/h)								
Katı Atık	0	36,00	0	0	29,08	0	0	0
O ₂	33,58	0	0,64	0,64	0	22,40	0,64	0
N ₂	126,32	0	641,81	641,81	0	0	641,81	126,32
C	0	0	0	0	0	102,88	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	80,23	0	95,53
CO	0	0	0	0	0	0	0	78,06
CO ₂	0	0	0	0	0	0	0	24,71
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0	0,11
H ₂ O	0	0	0	38,41	0	44,07	38,41	28,54



Şekil B.13: 800°C ve 1bar Koşullarında Kurutucu Eklenecek Yapılan Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması (Nem içeriği %15)

Tablo B.13: 800°C ve 1bar Koşullarında Kurutucu Eklenecek Yapılan Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu (Nem içeriği %15)

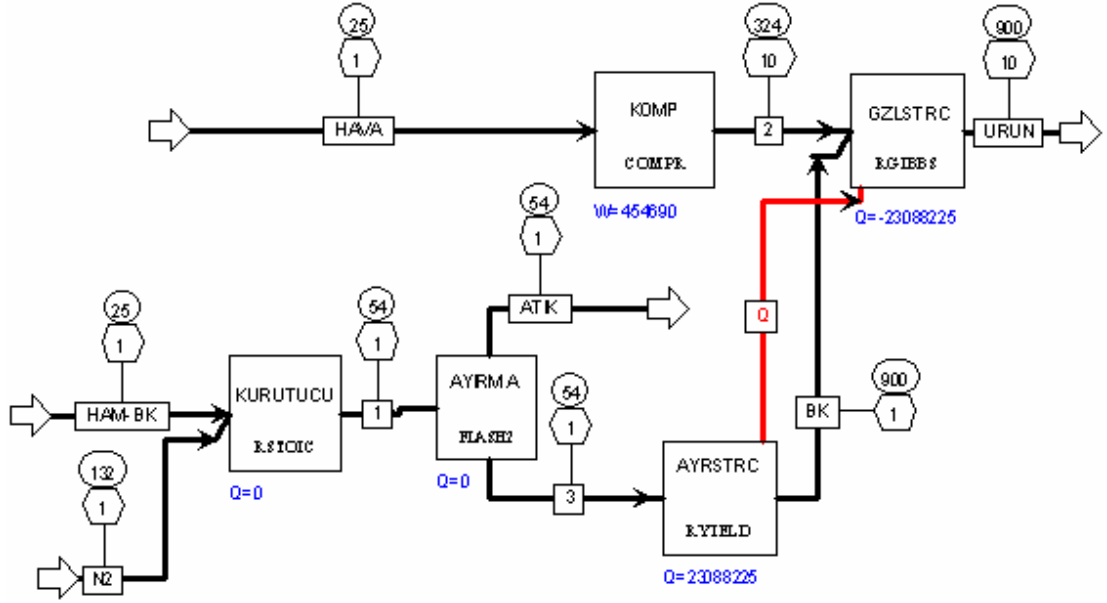
Akım Numarası	HAVA	HAM-BK	AZOT	1	3	BK	ATIK	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	132	53,50	53,50	800	53,50	800
Basınç(bar)	1	1	1	1	1	1	1	1
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	1,000	0,857	0,000	0,575	1,000	1,000
Molar Debi (kmol/h)	188,39	36,00	642,46	671,37	30,79	264,25	671,37	389,20
Bileşen Debileri (kmol/h)								
Katı Atık	0	36,00	0	0	30,79	0	0	0
O ₂	39,56	0	0,64	0,64	0	23,71	0,64	0
N ₂	148,82	0	641,81	641,81	0	0	641,81	148,82
C	0	0	0	0	0	108,93	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	84,95	0	96,92
CO	0	0	0	0	0	0	0	79,03
CO ₂	0	0	0	0	0	0	0	29,83
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0	0,08
H ₂ O	0	0	0	28,92	0	46,66	28,92	34,53



Şekil B.14: 900°C ve 10bar Koşullarında Kurutucu Eklenecek Yapılan Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması (Nem içeriği %10)

Tablo B.14: 900°C ve 10bar Koşullarında Kurutucu Eklenecek Yapılan Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu (Nem içeriği %10)

Akım Numarası	HAVA	HAM-BK	AZOT	1	2	3	BK	ATIK	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	132	37,40	323,60	37,40	900	37,40	900
Basınç(bar)	1	1	1	1	10	1	10	1	10
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	1,000	0,865	1,000	0,000	0,575	1,000	1,000
Molar Debi (kmol/h)	156,40	36,00	642,46	680,87	156,40	29,08	249,57	680,87	348,59
Bileşen Debileri (kmol/h)									
Katı Atık	0	36,00	0	0	0	29,08	0	0	0
O ₂	32,84	0	0,64	0,64	32,84	0	22,40	0,64	0
N ₂	123,56	0	641,81	641,81	123,56	0	0	641,81	123,56
C	0	0	0	0	0	0	102,88	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	0	80,23	0	90,81
CO	0	0	0	0	0	0	0	0	80,41
CO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	21,40
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	1,07
H ₂ O	0	0	0	38,41	0	0	44,07	38,41	31,34

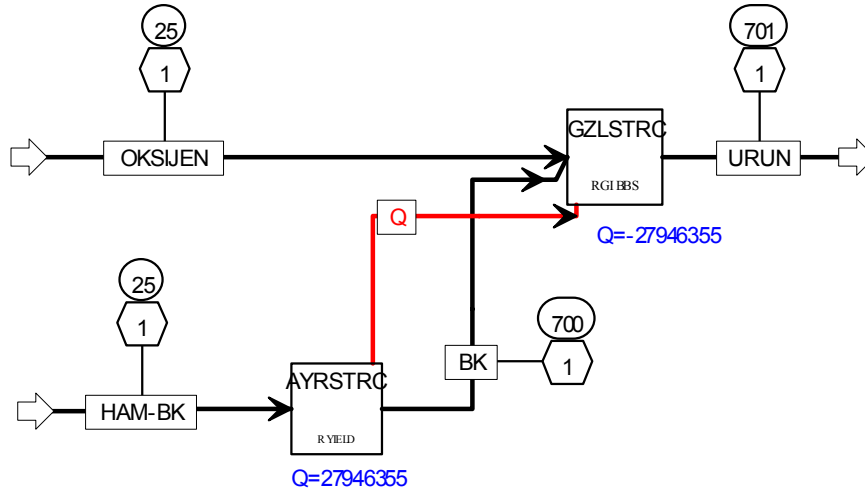


Şekil B.15: 900°C ve 10bar Koşullarında Kurutucu Eklenerek Yapılan Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması (Nem içeriği %15)

Tablo B.15: 900°C ve 10bar Koşullarında Kurutucu Eklenerek Yapılan Hava ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu (Nem içeriği %15)

Akım Numarası	HAVA	HAM-BK	AZOT	1	2	3	BK	ATIK	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	132	53,50	323,60	53,50	900	53,50	900
Basınç(bar)	1	1	1	1	10	1	10	1	10
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	1,000	0,857	1,000	0,000	0,575	1,000	1,000
Molar Debi (kmol/h)	184,55	36,00	642,46	671,37	184,55	30,79	264,25	671,37	384,77
Bileşen Debileri (kmol/h)									
Katı Atık	0	36,00	0	0	0	30,79	0	0	0
O ₂	38,76	0	0,64	0,64	38,76	0	23,71	0,64	0
N ₂	145,79	0	641,81	641,81	145,79	0	0	641,81	145,79
C	0	0	0	0	0	0	108,93	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	0	84,95	0	92,41
CO	0	0	0	0	0	0	0	0	82,33
CO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	25,82
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0,78
H ₂ O	0	0	0	28,92	0	0	46,66	28,92	37,63

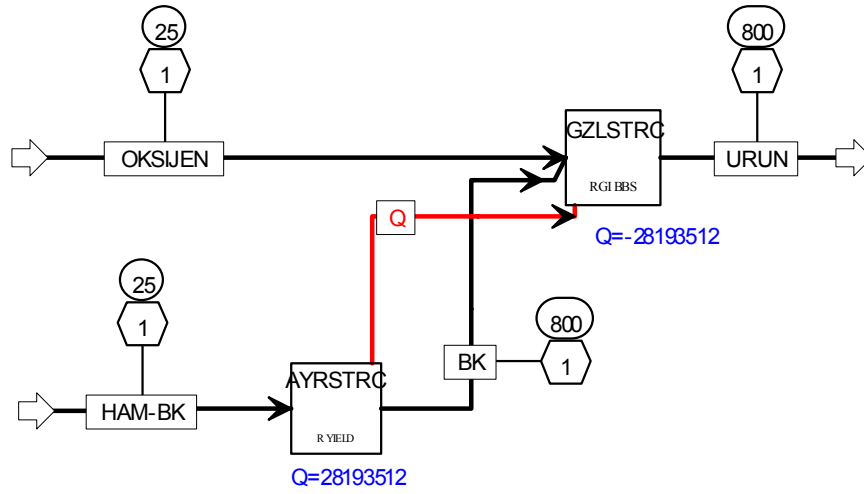
B.3. OKSİJEN İLE GAZLAŞTIRMA SİMÜLASYON SONUÇLARI



Şekil B.16: 700°C ve 1bar Koşullarında Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması

Tablo B.16: 700°C ve 1bar Koşullarında Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu

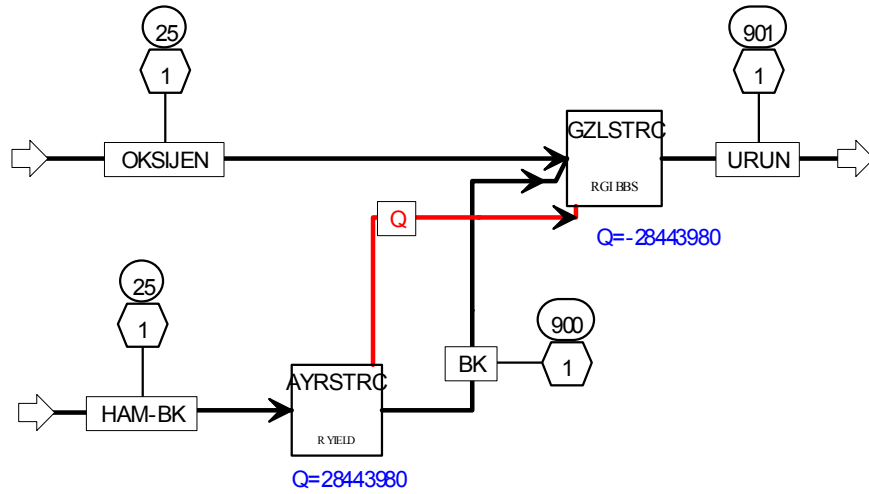
Akım Numarası	OKSİJEN	HAM-BK	BK	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	700	700
Basınç(bar)	1	1	1	1
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	0,575	1,000
Molar Debi (kmol/h)	44,32	36,00	308,96	274,16
Bileşen Debileri (kmol/h)				
Katı Atık	0	36,00	0	0
O ₂	44,32	0	27,73	0
C	0	0	127,36	0
H ₂	0	0	99,32	112,32
CO	0	0	0	83,47
CO ₂	0	0	0	40,35
CH ₄	0	0	0	3,54
H ₂ O	0	0	54,55	34,48



Şekil B.17: 800°C ve 1bar Koşullarında Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması

Tablo B.17: 800°C ve 1bar Koşullarında Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu

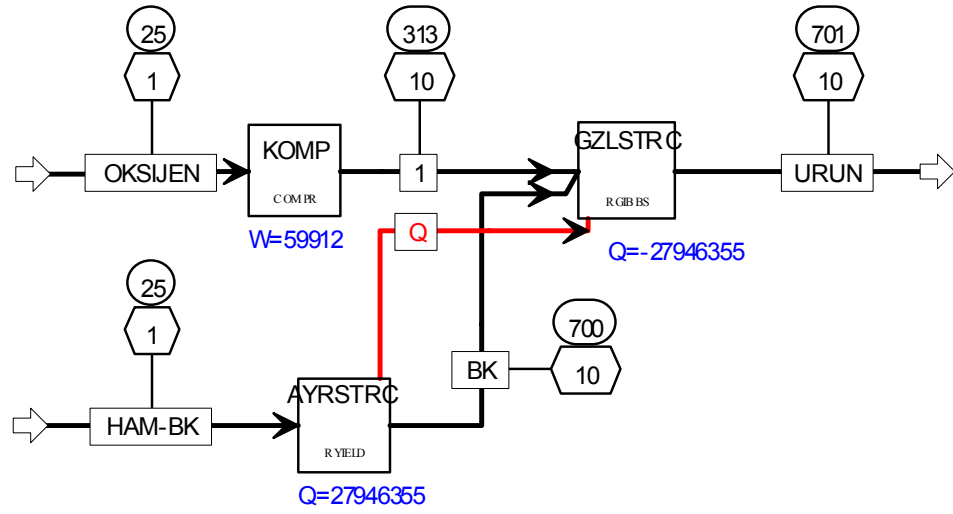
Akım Numarası	OKSİJEN	HAM-BK	BK	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	800	800
Basınç(bar)	1	1	1	1
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	0,575	1,000
Molar Debi (kmol/h)	48,31	36,00	308,96	280,81
Bileşen Debileri (kmol/h)				
Katı Atık	0	36,00	0	0
O ₂	48,31	0	27,73	0
C	0	0	127,36	0
H ₂	0	0	99,32	110,82
CO	0	0	0	90,31
CO ₂	0	0	0	36,84
CH ₄	0	0	0	0,21
H ₂ O	0	0	54,55	42,63



Şekil B.18: 900°C ve 1bar Koşullarında Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması

Tablo B.18: 900°C ve 1bar Koşullarında Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu

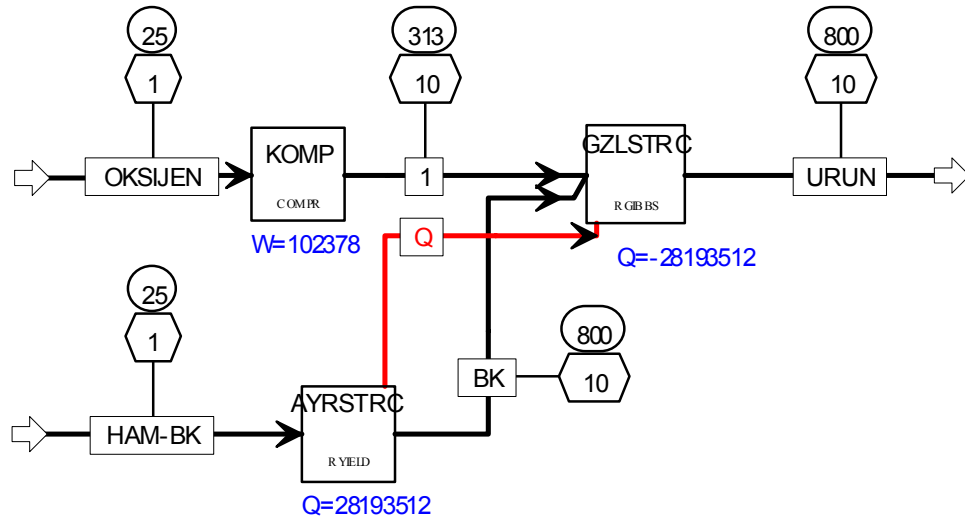
Akım Numarası	OKSİJEN	HAM-BK	BK	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	900	900
Basınç(bar)	1	1	1	1
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	0,575	1,000
Molar Debi (kmol/h)	50,79	36,00	308,96	281,20
Bileşen Debileri (kmol/h)				
Katı Atık	0	36,00	0	0
O ₂	50,79	0	27,73	0
C	0	0	127,36	0
H ₂	0	0	99,32	103,92
CO	0	0	0	93,01
CO ₂	0	0	0	34,33
CH ₄	0	0	0	0,02
H ₂ O	0	0	54,55	49,92
H ₂ O	0	0	54,55	42,63



Şekil B.19: 700°C ve 10bar Koşullarında Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması

Tablo B.19: 700°C ve 10bar Koşullarında Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu

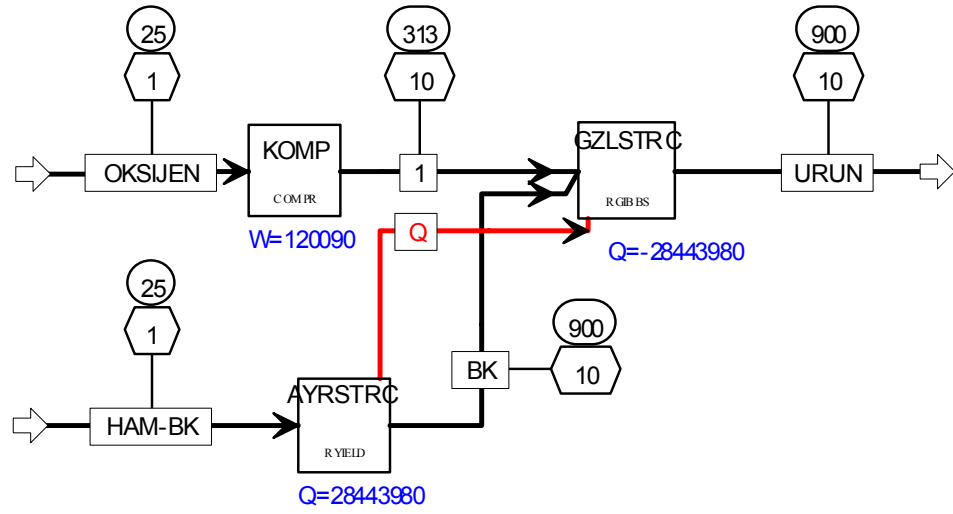
Akım Numarası	OKSİJEN	HAM-BK	BK	1	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	700	313,3	700
Basınç(bar)	1	1	10	10	10
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	0,574	1,000	1,000
Molar Debi (kmol/h)	24,48	36,00	308,96	24,48	237,94
Bileşen Debileri (kmol/h)					
Katı Atık	0	36,00	0	0	0
O ₂	24,48	0	27,73	24,48	0
C	0	0	127,36	0	37,83
H ₂	0	0	99,32	0	58,87
CO	0	0	0	0	28,52
CO ₂	0	0	0	0	39,39
CH ₄	0	0	0	0	21,66
H ₂ O	0	0	54,55	0	51,68



Şekil B.20: 800°C ve 10bar Koşullarında Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması

Tablo B.20: 800°C ve 10bar Koşullarında Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu

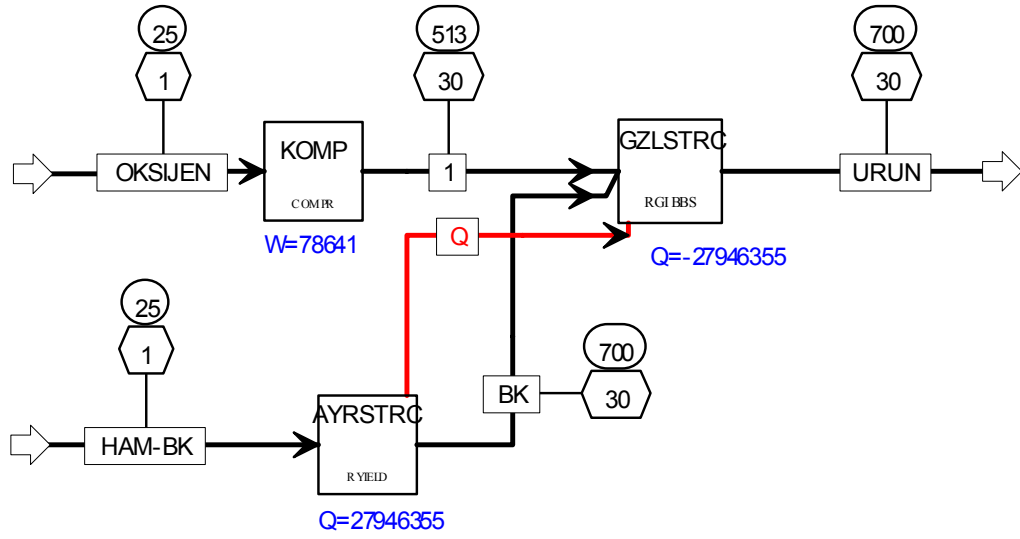
Akım Numarası	OKSİJEN	HAM-BK	BK	1	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	800	313,3	800
Basınç(bar)	1	1	10	10	10
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	0,575	1,000	1,000
Molar Debi (kmol/h)	41,83	36,00	308,96	41,83	257,31
Bileşen Debileri (kmol/h)					
Katı Atık	0	36,00	0	0	0
O ₂	41,83	0	27,73	41,83	0
C	0	0	127,36	0	0
H ₂	0	0	99,32	0	89,28
CO	0	0	0	0	77,82
CO ₂	0	0	0	0	37,59
CH ₄	0	0	0	0	11,96
H ₂ O	0	0	54,55	0	40,68



Şekil B.21: 900°C ve 10bar Koşullarında Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması

Tablo B.21: 900°C ve 10bar Koşullarında Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu

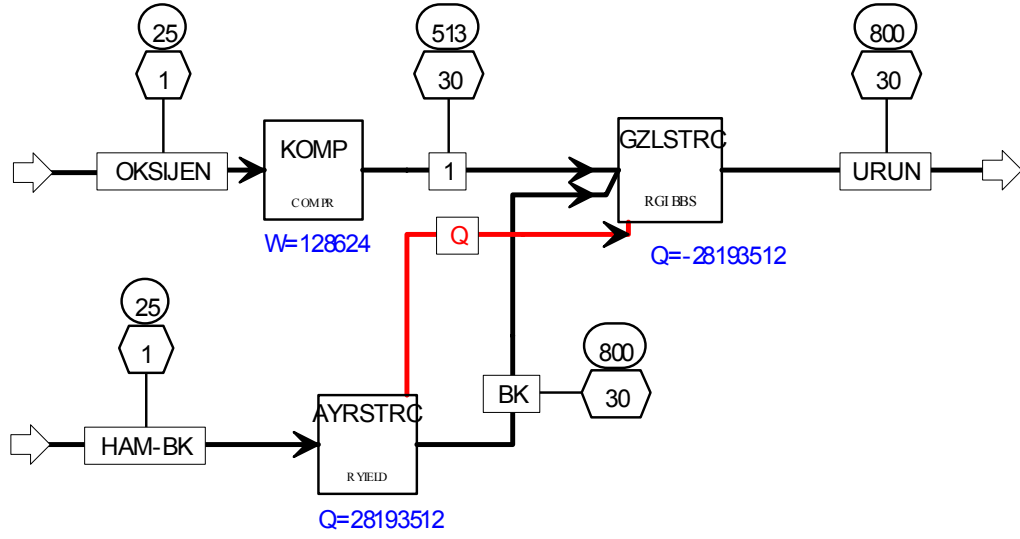
Akım Numarası	OKSİJEN	HAM-BK	BK	1	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	900	313,3	900
Basınç(bar)	1	1	10	10	10
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	0,574	1,000	1,000
Molar Debi (kmol/h)	49,07	36,00	308,96	49,07	277,79
Bileşen Debileri (kmol/h)					
Katı Atık	0	36,00	0	0	0
O ₂	49,07	0	27,73	49,07	0
C	0	0	127,36	0	0,00
H ₂	0	0	99,32	0	101,75
CO	0	0	0	0	91,82
CO ₂	0	0	0	0	33,82
CH ₄	0	0	0	0	1,72
H ₂ O	0	0	54,55	0	48,68



Şekil B.22: 700°C ve 30bar Koşullarında Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması

Tablo B.22: 700°C ve 30bar Koşullarında Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu

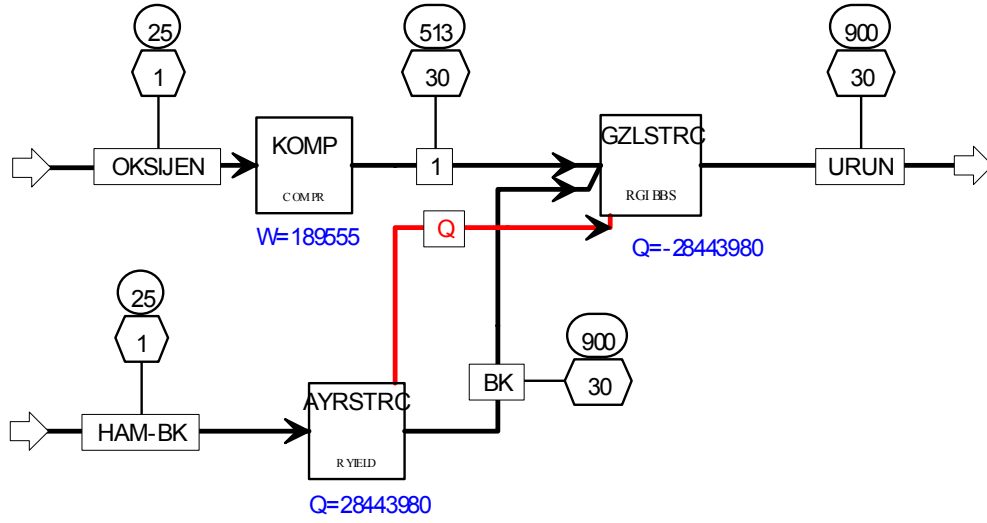
Akım Numarası	OKSİJEN	HAM-BK	BK	1	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	700	513,0	700
Basınç(bar)	1	1	30	30	30
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	0,572	1,000	1,000
Molar Debi (kmol/h)	18,42	36,00	308,96	18,42	222,60
Bileşen Debileri (kmol/h)					
Katı Atık	0	36,00	0	0	0
O ₂	18,42	0	27,73	18,42	0
C	0	0	127,36	0	46,33
H ₂	0	0	99,32	0	36,99
CO	0	0	0	0	14,85
CO ₂	0	0	0	0	36,89
CH ₄	0	0	0	0	29,33
H ₂ O	0	0	54,55	0	58,22



Şekil B.23: 800°C ve 30bar Koşullarında Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması

Tablo B.23: 800°C ve 30bar Koşullarında Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu

Akım Numarası	OKSİJEN	HAM-BK	BK	1	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	800	513,0	800
Basınç(bar)	1	1	30	30	30
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	0,573	1,000	1,000
Molar Debi (kmol/h)	30,13	36,00	308,96	30,13	236,15
Bileşen Debileri (kmol/h)					
Katı Atık	0	36,00	0	0	0
O ₂	30,13	0	27,73	30,13	0
C	0	0	127,36	0	21,97
H ₂	0	0	99,32	0	59,86
CO	0	0	0	0	44,36
CO ₂	0	0	0	0	38,50
CH ₄	0	0	0	0	22,55
H ₂ O	0	0	54,55	0	48,90

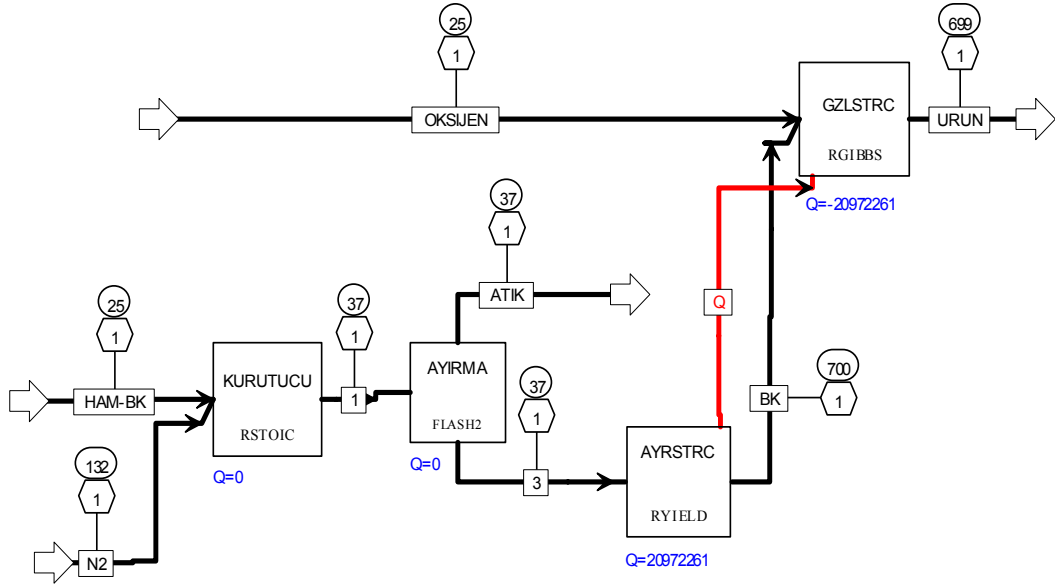


Şekil B.24: 900°C ve 30bar Koşullarında Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması

Tablo B.24: 900°C ve 30bar Koşullarında Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu

Akım Numarası	OKSİJEN	HAM-BK	BK	1	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	900	513,0	900
Basınç(bar)	1	1	30	30	30
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	0,573	1,000	1,000
Molar Debi (kmol/h)	44,41	36,00	308,96	44,41	260,97
Bileşen Debileri (kmol/h)					
Katı Atık	0	36,00	0	0	0
O ₂	44,41	0	27,73	44,41	0
C	0	0	127,36	0	0
H ₂	0	0	99,32	0	86,60
CO	0	0	0	0	82,66
CO ₂	0	0	0	0	34,57
CH ₄	0	0	0	0	10,13
H ₂ O	0	0	54,55	0	47,02

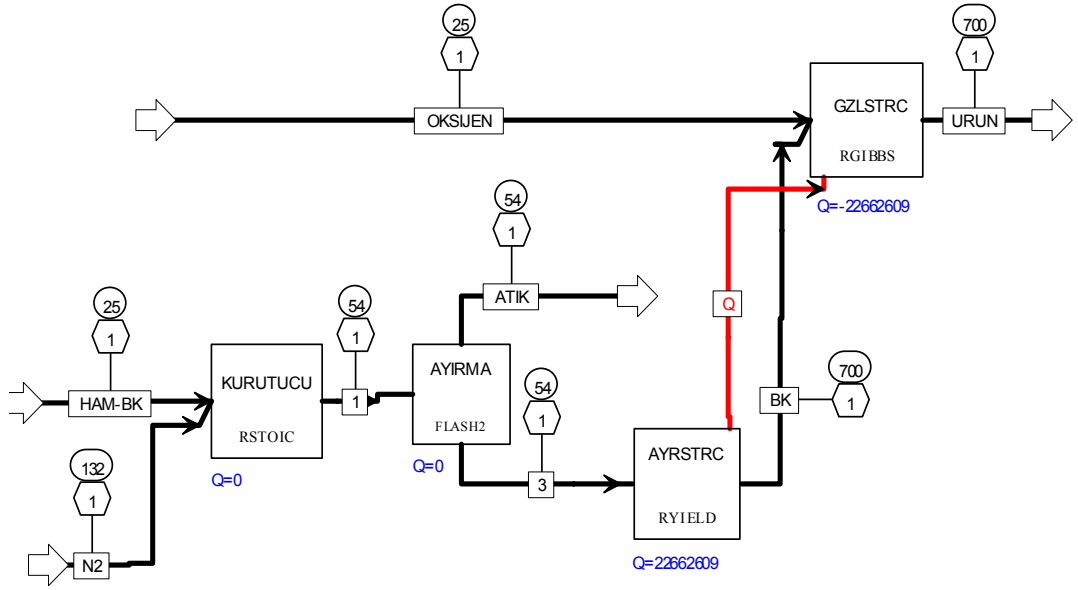
B.4. KURUTUCU EKLENEREK YAPILAN OKSİJEN İLE GAZLAŞTIRMA SİMÜLASYONU SONUÇLARI



Şekil B.25: 700°C ve 1bar Koşullarında Kurutucu Eklenerек Yapılan Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması (Nem içeriği %10)

Tablo B.25: 700°C ve 1bar Koşullarında Kurutucu Eklenerек Yapılan Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu (Nem içeriği %10)

Akım Numarası	OKSİJEN	HAM-BK	AZOT	1	3	BK	ATIK	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	132	37,40	37,40	700	37,40	699
Basınç(bar)	1	1	1	1	1	1	1	1
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	1,000	0,865	0,000	0,575	1,000	1,000
Molar Debi (kmol/h)	20,86	36,00	642,46	680,87	29,08	249,57	680,87	208,27
Bileşen Debileri (kmol/h)								
Katı Atık	0	36,00	0	0	29,08	0	0	0
O ₂	20,86	0	0,64	0,64	0	22,40	0,64	0
N ₂	0	0	641,81	641,81	0	0	641,81	0
C	0	0	0	0	0	102,88	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	80,23	0	94,17
CO	0	0	0	0	0	0	0	67,49
CO ₂	0	0	0	0	0	0	0	21,90
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0	5,42
H ₂ O	0	0	0	38,41	0	44,07	38,41	19,29



Şekil B.26: 700°C ve 1bar Koşullarında Kurutucu Eklenerak Yapılan Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Şeması (Nem içeriği %15)

Tablo B.26: 700°C ve 1bar Koşullarında Kurutucu Eklenerak Yapılan Oksijen ile Gazlaştırma Simülasyonu Akım Tablosu (Nem içeriği %15)

Akım Numarası	OKSİJEN	HAM-BK	AZOT	1	3	BK	ATIK	ÜRÜN
Sıcaklık(°C)	25	25	132	53,50	53,50	700	53,50	700
Basınç(bar)	1	1	1	1	1	1	1	1
Buhar Fraksiyonu	1,000	0,000	1,000	0,857	0,000	0,575	1,000	1,000
Molar Debi (kmol/h)	27,91	36,00	642,46	671,37	30,79	264,25	671,37	229,41
Bileşen Debileri (kmol/h)								
Katı Atık	0	36,00	0	0	30,79	0	0	0
O ₂	27,91	0	0,64	0,64	0	23,71	0,64	0
N ₂	0	0	641,81	641,81	0	0	641,81	0
C	0	0	0	0	0	108,93	0	0
H ₂	0	0	0	0	0	84,95	0	99,74
CO	0	0	0	0	0	0	0	77,56
CO ₂	0	0	0	0	0	0	0	25,70
CH ₄	0	0	0	0	0	0	0	5,46
H ₂ O	0	0	0	28,92	0	46,66	28,92	20,96

EK – C

BİYOKÜTLENİN GAZLAŞTIRILMASI İÇİN GEREKLİ MİKTARDAKİ HAVA VEYA OKSİJEN MİKTARININ HESAPLANMASI

C.1. GAZLAŞTIRMA İÇİN GEREKLİ HAVA MİKTARININ HESAPLANMASI

Biyokütlenin yanma reaksiyonu denklem C.1’de gösterilmiştir.



Gazlaştırma için “eşdeğer oran” olarak tanımlanan ve tam yanma için gerekli teorik oksijene göre kullanılan oksijen oranını gösteren oran 0.2 – 0.3 arasındadır. Bu gazlaştırmada tam yanma için gerekli oksijen miktarının %20-30’unun gerekli olduğunu belirtir. Bu eşdeğer orana göre, biyokütlenin 1 kg/s kütleli debi için gerekli hava miktarı aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

- 1 mol biyokütle için;

$$\text{Gerekli minimum hava miktarı} \quad : \frac{6 \cdot 0,2}{0,21} = 5,714 \text{ mol}$$

$$\text{Gerekli maksimum hava miktarı} \quad : \frac{6 \cdot 0,3}{0,21} = 8,571 \text{ mol}$$

Biyokütlenin moleküler ağırlığı 100 kg/mol’dür. Böylelikle besleme debisi 0,01 kmol/s olarak bulunur.

- 0, 01 kmol/s biyokütle kütleli debisi için;

$$\text{Gerekli minimum hava miktarı} \quad : 5,714 \cdot 0,01 = 0,0571 \text{ kmol/s}$$

$$\text{Gerekli maksimum hava miktarı} \quad : 8,571 \cdot 0,01 = 0,08571 \text{ kmol/s}$$

Havanın moleküler ağırlığı 28,84 kg/kmol’ dür. Hesaplanan maksimum ve minimum değerler aşağıda gösterilmiştir.

- Hava için Minimum ve Maksimum kütleli debiler;

$$\text{Havanın minimum kütleli debisi} \quad : 1,648 \text{ kg/s} = 5932, 8 \text{ kg/h}$$

$$\text{Havanın maksimum kütleli debisi} \quad : 2,471 \text{ kg/s} = 8895, 6 \text{ kg/h}$$

Aspen Plus® programındaki DESIGN-SPEC ünitesi kullanılarak yukarıdaki değerler yazılarak programın istenilen gazlaştırma sıcaklıkları için gerekli hava miktarlarının hesaplanması sağlanmıştır.

C.2. GAZLAŖTIRMA İÇİN GEREKLİ OKSİJEN MİKTARININ HESAPLANMASI

Biyokütlenin yanma reaksiyonuna (C.1) ve eşdeğer oranlara göre hava için yapılan hesaplamaların aynısı oksijen için de yapılmıştır.

- 1 mol biyokütle için;

Gerekli *minimum* oksijen miktarı : $6 \cdot 0,2 = 1,2$ mol

Gerekli *maksimum* oksijen miktarı : $6 \cdot 0,3 = 1,8$ mol

- 0, 01 kmol/s biyokütle kütleli debisi için;

Gerekli *minimum* oksijen miktarı : $1,2 \cdot 0,01 = 0,012$ kmol/s

Gerekli *maksimum* oksijen miktarı : $1,8 \cdot 0,01 = 0,018$ kmol/s

Oksijenin moleküler ağırlığı 32 kg/kmol' dür. Hesaplanan maksimum ve minimum değerler aşağıda gösterilmiştir.

- Oksijen için Minimum ve Maksimum kütleli debiler;

Oksijenin minimum kütleli debisi : $0,384$ kg/s = 1384, 4 kg/h

Oksijenin maksimum kütleli debisi : $0,576$ kg/s = 2073, 6 kg/h

Aspen Plus® programındaki DESIGN-SPEC tasarımında yukarıdaki değerler yazılarak programın istenilen gazlaştırma sıcaklıkları için gerekli oksijen miktarının hesaplaması sağlanmıştır.

EK – D

ASPEN PLUS® PROGRAMI “CALCULATOR” ÜNİTESİ ALT YAZILIMLARI

D.1. AYRIŞTIRICI “CALCULATOR” ÜNİTESİ PROGRAMI

Ayrıştırıcıdaki CALCULATOR ünitesi element analizi değerlerine göre biyokütlenin bileşenlerine ayrıştırılmasını sağlar. Yazılan FORTRAN alt programı aşağıda verilmiştir.

F	FACT ELEMENT ANALİZİ SONUÇLARINI YAŞ ANALİZ SONUÇLARINA
F	DÖNÜŞTÜRÜR.
	FACT = (100 - WATER) / 100
	H2O = WATER / 100
	ASH = ULT(1) / 100 * FACT
	CARBON = ULT(2) / 100 * FACT
	H2 = ULT(3) / 100 * FACT
	N2 = ULT(4) / 100 * FACT
	CL2 = ULT(5) / 100 * FACT
	SULF = ULT(6) / 100 * FACT
	O2 = ULT(7) / 100 * FACT

Bu FORTRAN alt programında; ULT element analizi değerlerini ifade eder. FACT element analizi sonuçlarını yaş analiz sonuçlarına dönüştürür.

D.2. KURUTUCU “CALCULATOR” ÜNİTESİ PROGRAMI

CALCULATOR ünitesinde buharlaştırma yüzdesi hesaplanır. FORTRAN alt programı aşağıda verilmiştir.

F	H2ODRY = 10.0
	CONV = (H2OIN - H2ODRY) / (100 - H2ODRY)

Bu alt programda; H2ODRY ayrıştırıcıya yani gazlaştırıcıya giren biyokütlenin nem içeriğini ifade eder. H2OIN ise biyokütlenin nem içeriğini belirtir. Bu değerlere göre dönüşüm (CONV) hesaplanır. Hesaplanan miktar kadar su çıkış akımıyla prostesten uzaklaştırılır.

D.3. FISCHER-TROPSCH REAKTOR “CALCULATOR” ÜNİTESİ YAZILIMI

FT reaktöründeki CALCULATOR ünitesi alfa değerlerine göre olan ürün dağılımı belirlemek için kullanılır. Yazılan FORTRAN alt programı aşağıda verilmiştir.

```

F CONV = 0.80
F
F RK1 = 1.22 / 100000
F RK5 = 432.318 * EXP(-94500 / (8.3143 * (TEMP + 273.15)))
F RK6 = 2712508.9 * EXP(-132300 / (8.3143 * (TEMP + 273.15)))
F
F PCOIN = PRES * MOLFCO
F PH2IN = PRES * MOLFH2
F
F PCO = PCOIN * (1 - CONV)
F PH2 = PH2IN - PCOIN * CONV * 2
F
F ALPHA = (RK1 * PCO) / (RK1 * PCO + RK5 * PH2 + RK6)
F
F C1 = (1 - ALPHA)
F C2 = ALPHA * (1 - ALPHA)
F C3 = ALPHA**2 * (1 - ALPHA)
F C4 = ALPHA**3 * (1 - ALPHA)
F C5 = ALPHA**4 * (1 - ALPHA)
F C6 = ALPHA**5 * (1 - ALPHA)
F C7 = ALPHA**6 * (1 - ALPHA)
F C8 = ALPHA**7 * (1 - ALPHA)
F C9 = ALPHA**8 * (1 - ALPHA)
F C10 = ALPHA**9 * (1 - ALPHA)
F C11 = ALPHA**10 * (1 - ALPHA)
F C12 = ALPHA**11 * (1 - ALPHA)
F C13 = ALPHA**12 * (1 - ALPHA)
F C14 = ALPHA**13 * (1 - ALPHA)
F C15 = ALPHA**14 * (1 - ALPHA)
F C16 = ALPHA**15 * (1 - ALPHA)
F C17 = ALPHA**16 * (1 - ALPHA)
F C18 = ALPHA**17 * (1 - ALPHA)
F C19 = ALPHA**18 * (1 - ALPHA)
F C20 = ALPHA**19 * (1 - ALPHA)
F C21 = ALPHA**20 * (1 - ALPHA)
F C22 = ALPHA**21 * (1 - ALPHA)
F C23 = ALPHA**22 * (1 - ALPHA)
F SUB1 = C1 + C2 + C3 + C4 + C5 + C6 + C7 + C8 + C9 + C10
F SUB2 = C11 + C12 + C13 + C14 + C15 + C16 + C17 + C18 + C19
F C24 = 1 - SUB1 - SUB2 - C20 - C21 - C22 - C23
F
F
F CO1 = C1 + 2 * C2 + 3 * C3 + 4 * C4 + 5 * C5 + 6 * C6 + 7 * C7
F CO2 = 8 * C8 + 9 * C9 + 10 * C10 + 11 * C11 + 12 * C12
F CO3 = 13 * C13 + 14 * C14 + 15 * C15 + 16 * C16 + 17 * C17
F CO4 = 18 * C18 + 19 * C19 + 20 * C20 + 21 * C21 + 22 * C22
F COTOT = CO1 + CO2 + CO3 + CO4 + 23 * C23 + 24 * C24
F
F R1 = (1 * C1 / COTOT) * CONV
F R2 = (2 * C2 / COTOT) * CONV
F R3 = (3 * C3 / COTOT) * CONV
F R4 = (4 * C4 / COTOT) * CONV
F R5 = (5 * C5 / COTOT) * CONV
F R6 = (6 * C6 / COTOT) * CONV
F R7 = (7 * C7 / COTOT) * CONV

```


F	R8	=	(8 * C8 / COTOT) * CONV
F	R9	=	(9 * C9 / COTOT) * CONV
F	R10	=	(10 * C10 / COTOT) * CONV
F	R11	=	(11 * C11 / COTOT) * CONV
F	R12	=	(12 * C12 / COTOT) * CONV
F	R13	=	(13 * C13 / COTOT) * CONV
F	R14	=	(14 * C14 / COTOT) * CONV
F	R15	=	(15 * C15 / COTOT) * CONV
F	R16	=	(16 * C16 / COTOT) * CONV
F	R17	=	(17 * C17 / COTOT) * CONV
F	R18	=	(18 * C18 / COTOT) * CONV
F	R19	=	(19 * C19 / COTOT) * CONV
F	R20	=	(20 * C20 / COTOT) * CONV
F	R21	=	(21 * C21 / COTOT) * CONV
F	R22	=	(22 * C22 / COTOT) * CONV
F	R23	=	(23 * C23 / COTOT) * CONV
F	R24	=	(24 * C24 / COTOT) * CONV

EK – E

FİZİKSEL EKSERJİYİ HESAPLAMAK İÇİN BARIN FORMÜLÜNÜN İNTEGRASYONU

Bölüm 5'de denklem 5.9 ile bahsedilen Barin Formülü aşağıda belirtilmiştir.

$$C_{p,i} = -c_{n,i} - 2 \cdot d_{n,i} \cdot T - 6 \cdot e_{n,i} \cdot T^2 - 12 \cdot f_{n,i} \cdot T^3 - \frac{2 \cdot g_{n,i}}{T^2} - \frac{6 \cdot h_{n,i}}{T^3} \quad (5.9)$$

Fiziksel ekserjiyi hesaplayabilmek için Barin formülü kullanılarak aşağıdaki integral çözülür.

$$\varepsilon_{ph} = \left[\underbrace{\left(\int_{T_0}^T C_p \cdot dT \right)}_A - T_0 \cdot \underbrace{\left(\int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} \cdot dt \right)}_B \right] \quad (5.10)$$

$$A = \int_{T_0}^T \left(-c_{n,i} - 2 \cdot d_{n,i} \cdot T - 6 \cdot e_{n,i} \cdot T^2 - 12 \cdot f_{n,i} \cdot T^3 - \frac{2 \cdot g_{n,i}}{T^2} - \frac{6 \cdot h_{n,i}}{T^3} \right) \cdot dt \quad (E.1)$$

$$A = -c_{n,i} \cdot T - d_{n,i} \cdot T^2 - 2 \cdot e_{n,i} \cdot T^3 - 3 \cdot f_{n,i} \cdot T^4 + \frac{2 \cdot g_{n,i}}{T} + \frac{3 \cdot h_{n,i}}{T^2} \Bigg|_{T_0}^T \quad (E.2)$$

$$B = \int_{T_0}^T \left(-\frac{c_{n,i}}{T} - 2 \cdot d_{n,i} - 6 \cdot e_{n,i} \cdot T - 12 \cdot f_{n,i} \cdot T^2 - \frac{2 \cdot g_{n,i}}{T^3} - \frac{6 \cdot h_{n,i}}{T^4} \right) \cdot dT \quad (E.3)$$

$$B = -c_{n,i} \cdot \ln(T) - 2 \cdot d_{n,i} \cdot T - 3 \cdot e_{n,i} \cdot T^2 - 4 \cdot f_{n,i} \cdot T^3 + \frac{g_{n,i}}{T^2} + \frac{2 \cdot h_{n,i}}{T^3} \Bigg|_{T_0}^T \quad (E.4)$$

Bu çözümler yapıldıktan sonra aşağıda gösterilen denklemde (E.5) sıcaklık değerleri ve katsayılar kullanılarak fiziksel ekserji hesaplanır.

$$\varepsilon_{ph} = [A - (T_0 \cdot B)] \quad (E.5)$$

EK – F

ÜRÜNLERİN EKSERJİLERİNİN HESAPLANMASI

F.1. KİMYASAL EKSERJİNİN HESAPLANMASI

F.1.1. STANDART KİMYASAL EKSERJİNİN HESAPLANMASI

Sıvı ve gaz organik yakıtların standart kimyasal ekserjileri literatürde varolan ortalama tablolara veya Fan an Shieh' a göre ortama grup katkı yöntemine göre (Eğer maddelerin bileşenlerinin kimyasal formülleri biliniyorsa) belirlenir [31].

Bu tez çalışmasında saf organik maddelerin standart kimyasal ekserjiler grup katkı yöntemine göre hesaplanmıştır. Bahsedilen 1 mol madde için:

$$\varepsilon_{0,i} = \sum g_i \cdot \varepsilon_{g,i} \quad (F.1)$$

burada; g_i = Bahsedilen molekül grubunun sayısı,

$\varepsilon_{g,i}$ = Bahsedilen grubun maddenin standart kimyasal ekserjisine katkısı.

$\varepsilon_{g,i}$ değerleri "*Exergy method: technical and ecological applications*" kitabından [31] alınmıştır.

Örnek: Gaz halindeki C_3H_8 (propan) için standart kimyasal ekserji hesaplaması.

Propan molekülü 1 tane CH_3 grubu ($\varepsilon_g = 747,97$ KJ/mol) ve 1 tane CH_2 grubu ($\varepsilon_g = 654,51$ KJ/mol) içermektedir. Gaz halindeki propanın standart kimyasal ekserjisi ise;

$$\varepsilon_{0,i} = (2 \cdot 747,97) + (1 \cdot 654,51) = 2150,45 \text{ KJ/mol} \quad (F.2)$$

olarak hesaplanır.

Diğer organik maddeler için hesaplanan standart kimyasal ekserji değerleri tablo F.1'de gösterilmiştir.

Table F.1: FT gaz ve sıvı ürünleri için hesaplanmış standart kimyasal ekserji değerleri

Bileşikler	$\varepsilon_{0,i}$ Gaz (KJ/mol)	$\varepsilon_{0,i}$ Sıvı (KJ/mol)
C₃H₈	2150,45	2155,52
C₄H₁₀	2804,96	2806,98
C₅H₁₂	3459,47	3458,44
C₆H₁₄	4113,98	4109,9
C₇H₁₆	4768,49	4761,36
C₈H₁₈	5423	5412,82
C₉H₂₀	6077,51	6064,28
C₁₀H₂₂	6732,02	6715,74
C₁₁H₂₄	7386,53	7367,2
C₁₂H₂₆	8041,04	8018,66
C₁₃H₂₈	8695,55	8670,12
C₁₄H₃₀	9350,06	9321,58
C₁₅H₃₂	10004,57	9973,04
C₁₆H₃₄	10659,08	10624,5
C₁₇H₃₆	11313,59	11276
C₁₈H₃₈	11968,1	11927,4
C₁₉H₄₀	12622,61	12578,9
C₂₀H₄₂	13277,12	13230,3
C₂₁H₄₄	13931,63	13881,8
C₂₂H₄₆	14586,14	14533,3
C₂₃H₄₈	15240,65	15184,7
C₂₄H₅₀	15895,16	15836,2

F.1.2. TOPLAM KİMYASAL ESERJİNİN HESAPLANMASI

Toplam kimyasal ekserjinin hesaplanması için aşağıdaki formül (5.14) kullanılmıştır.

$$\sum \varepsilon_{0,M} = \sum_i x_i \cdot \varepsilon_{0i} + \underbrace{R \cdot T_0 \sum_i x_i \cdot \ln x_i}_{\varepsilon_{mix}} \quad (5.14)$$

Burada; X_i = Bileşenlerin mol fraksiyonları
 $\varepsilon_{0,i}$ = Bileşenlerin standart kimyasal ekserjisi (KJ/mol)
R = İdeal gaz sabiti (KJ/mol.K) (8314,4 KJ/mol.K)
 T_0 = Referans çevre sıcaklığı

Toplam ekserji hesaplaması ile ilgili örnek tablo F.2'de verilmiştir. Bu örnek hava ile yapılan gazlaştırma prosesiyle ilgilidir ve ürünlerin toplam kimyasal ekserjisini gösterir.

Tablo F.2: Hava ile gazlaştırma için toplam kimyasal ekserji hesaplaması (Referans sıcaklık=25°C, T=900°C P=30 atm)

Ürünler	Kütlesel Debi	Molar Debi	Mol Fraksiyonu	$\varepsilon_{0,i}$	ε_{mix}	$X_i \cdot \varepsilon_{0,i}$	$\Sigma \varepsilon_0$	ΣE_0
	kg/h	kmol/h	[-]	KJ/mol	KJ/mol	KJ/mol	KJ/mol	GJ/h
H ₂ O	949,22	52,69	0,11	9,5	-0,609	1,07	0,46	0,22
H ₂	188,90	93,70	0,20	236,1	-0,797	47,19	46,39	21,75
CO	2415,24	86,23	0,18	275,1	-0,772	50,60	49,83	23,36
CO ₂	1645,84	37,40	0,08	19,87	-0,5	1,59	1,09	0,51
CH ₄	59,98	3,74	0,01	831,65	-0,095	6,63	6,54	3,06
N ₂	5464,30	195,06	0,42	0,72	-0,904	0,30	-0,60	-0,28
TOPLAM	10723,48	468,81	1,00		-3,68	107,37	103,70	48,61

F.2. FİZİKSEL EKSERJİ HESAPLAMASI

Fiziksel ekserjiler Ek–E’de verilen Barin formülünün integrasyonuna göre hesaplanmıştır.

Tablo F.3: Aspen Plus® veri tabanındaki Barin formülü katsayıları

Bileşikler	BARIN FORMÜLÜ KATSAYILARI					
	A	B	C	D	E	F
H ₂ O	-33248	0,24	-0,002179	4E-07	1E+08	-9E+09
H ₂	-31071	3,04	-0,001013	7E-08	-4E+06	5E+09
CO	-18740	-10,12	0,0010979	0	-5E+08	3E+10
CO ₂	-29342	-22,40	0,0040463	-4E-07	3E+08	-1E+10
CH ₄	1609,9	-55,58	0,0075581	-6E-07	-4E+08	9E+08
N ₂	-25317	-1,10	-0,001702	5E-07	-2E+08	1E+10
O ₂	-13202	-22,76	0,0057245	-8E-07	-4E+08	2E+10
C	-20769	-0,03	0	0	0	0

Tablo F.4: Gazlaştırma için hesaplanan değişik sıcaklıklardaki fiziksel ekserjiler (Referans sıcaklık=25°C)

Bileşikler	ϵ_{ph}	ϵ_{ph}	ϵ_{ph}
	<i>KJ/mol</i>	<i>KJ/mol</i>	<i>KJ/mol</i>
	<i>700°C</i>	<i>800°C</i>	<i>900°C</i>
H ₂ O	12,14	15,09	18,23
H ₂	9,52	11,67	13,92
CO	10,07	12,43	14,92
CO ₂	15,84	19,70	23,79
CH ₄	18,57	23,72	29,32
N ₂	9,95	12,28	14,72
O ₂	10,59	13,07	15,67
C	6,71	8,18	9,71

F.3. TERMAL EKSERJİ AKIMI HESAPLAMASI

Termal ekserji akımı sadece FT ve metanlaşma prosesleri için hesaplanmıştır. Çünkü bu prosesler adyabatik değildirler. Gazlaştırma ise adyabatik olduğundan bu proses için termal ekserji söz konusu değildir.

Termal ekserji aşağıda da gösterilen 5. bölümde bahsedilen denklemlere göre hesaplanmıştır.

$$W_{MAX} = E^Q = Q_r \cdot \tau \quad (5.16)$$

Burada: $\tau = 1 - \frac{T_0}{T_r}$ (5.17)

Termal ekserjinin hesaplanmasıyla ilgili örnekler Tablo F.5, F.6 ve F.7 'da verilmiştir.

Tablo F.5: FT prosesi termal ekserji akışı değerleri (Gazlaştırma (Hava) koşulları; T= 900°C ve P= 1atm)

Ekipmanlar	Q _{ÇIKIŞ}	Sıcaklık	E ^Q _{GİRİŞ}
Birim	KJ/sec	°C	GJ/hr
Isı Değiştirici 1	-3443,161	200	4,586
Isı Değiştirici 2	-2157,814	390	4,277
Isı Değiştirici 3	-982,1796	260	1,559
FT Reaktörü	-1732,133	260	2,749
Ayırma Ünitesi	-1742,099	25	0,000
		TOPLAM	13,171

Tablo F.6: FT prosesi termal ekserji akışı değerleri (Gazlaştırma (Oksijen) koşulları; T= 900°C ve P= 1atm)

Ekipmanlar	Q _{ÇIKIŞ}	Sıcaklık	E ^Q _{GİRİŞ}
Birim	KJ/sec	°C	GJ/hr
Isı Değiştirici 1	-1901,33	200	2,53
Isı Değiştirici 2	-1583,88	215	2,22
Isı Değiştirici 3	-302,954	260	0,48
FT Reaktörü	-1993,64	260	3,16
Ayırma Ünitesi	-1195,39	25	0,00
		TOPLAM	8,40

Tablo F.7: Metanlaşma prosesi termal ekserji akışı değerleri (Gazlaştırma (Hava) koşulları; T= 700°C ve P= 1atm)

Ekipmanlar	Q_{ÇIKIŞ}	Sıcaklık	E^Q_{GİRİŞ}
Birim	<i>KJ/sec</i>	°C	<i>GJ/hr</i>
Isı Değiştirici 1	-2321	127	2,131
Isı Değiştirici 2	-950,02	325	1,716
Isı Değiştirici 3	-599,38	300	1,036
Isı Değiştirici 4	-1263,3	20	-0,078
Metanlaşma Reaktörü 1	-682,67	700	1,705
Metanlaşma Reaktörü 2	-270,91	550	0,622
Metanlaşma Reaktörü 3	-123	350	0,231
		TOPLAM	7,362
	Q_{GİRİŞ}	Sıcaklık	E^Q_{ÇIKIŞ}
Birim	<i>KJ/sec</i>	°C	<i>GJ/hr</i>
Isı Değiştirici 5	495,30	400	0,994
		TOPLAM	0,994

ÖZGEÇMİŞ

Kübra Hacıoğlu 10 Aralık 1981 tarihinde İstanbul'da doğdu. İlkokul eğitimini Zeytinburnu Bozkurt İlköğretim Okulu, ortaokul eğitimini Yeşilköy Muhsin Adil Binal Ortaokulu ve lise eğitimini de Şişli Çağlayan Süper Lisesi'nde tamamladı. Daha sonra İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünü kazandı. Eğitiminin 2. yılında Kimya Bölümü çift ana dal programına kayıt oldu. Stajlarını İstanbul Büyükşehir Belediyesi – Çevre Koruma ve Kontrol Müdürlüğü, İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi (İSKİ) – Ataköy Biyolojik Arıtma Tesisi, Eczacıbaşı–Baxter Hastane Ürünleri San. ve Tic. A.Ş. ve Tübitak Marmara Araştırma Merkezi – Enerji Sistemleri ve Çevre Araştırma Enstitüsü'nde (ESÇAE) yaptı. Bitirme tezlerinde “*Atık su arıtımında poliüretan köpüğünden yararlanma (İngilizce)*” ve “*Organik atıkların kimyasal oksidasyonla giderilmesi*” konularını çalıştı. Lisans eğitimlerini tamamladıktan sonra, 2004 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans programına kayıt oldu. 2004-2005 öğretim yılında bilimsel hazırlık eğitimini tamamladı. 2006 yılında Erasmus-Socrates programı kapsamında değişim öğrencisi olarak seçildi ve Ağustos 2006–Şubat 2006 döneminde Eindhoven Teknik Üniversitesi' ne devam ederek tez çalışmasını tamamladı. Şu an Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş.–Araştırma ve Teknoloji Genel Müdür Yardımcılığı'nda Çevre Mühendisi olarak çalışmaktadır.