

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

ÖMRÜNÜ TAMAMLAMIŞ PAMUK İÇERİĞİ ZENGİN BANKNOTLARIN
AKIŞKAN YATAK REAKTÖRDE GAZLAŞTIRILMASI VE
MODELLENMESİ

Hakan KAVUŞTU

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2024

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

ÖMRÜNÜ TAMAMLAMIŞ PAMUK İÇERİĞİ ZENGİN BANKNOTLARIN AKIŞKAN YATAK REAKTÖRDE GAZLAŞTIRILMASI VE MODELLENMESİ

Hakan KAVUŞTU

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Emir Hüseyin ŞİMŞEK

Sanayileşme ve nüfus artışı gibi nedenlerle tüketimi artmaya devam eden enerjinin çoğunluğunun fosil yakıtlardan elde edilmesi; enerji güvenliği ile çevresel ve insan sağlığına etkilerine yönelik kaygıları artırmaktadır. Bu doğrultuda, biyokütlenin içerisinde en büyük paya sahip olduğu yenilenebilir enerji kaynaklarının önemi her geçen gün artmaktadır. Küresel bir ürün olan banknotların üretiminde kullanılan baskı malzemelerinin büyük çoğunluğunda pamuk kullanılmaktadır. Dünya genelindeki ömrünü tamamlamış banknot ve üretim atığı banknot miktarı toplamının yıllık 185.000 tonu geçtiği hesaplanmaktadır. Ömrünü tamamlamış pamuk içeriği zengin banknotlar; çoğunlukla yakma ve atık saha doldurma yoluyla bertaraf edilmektedir.

Bu çalışmada, pamuk içeriği zengin banknotların daha etkin şekilde ekonomiye kazandırılması amacıyla banknot örneğinin karakterizasyonu, gazlaştırılması ve tepkimelerinin modellenmesi araştırılmıştır. Karakterizasyon testleri kapsamında; ısı değer, kısa, lignoselülozik, elementel, metal, termogravimetrik ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Termal analizden elde edilen veriler kullanılarak Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger-Akahira-Sunose kinetik yöntemleri ile termal bozunma incelenmiştir. Akışkan yataklı gazlaştırıcıda su buharı-hava ile farklı işletim şartlarında (sıcaklık, parçacık boyutu, H_2O/O_2 oranı, eş-gazlaştırma, torrefikasyon ön işlemi) elde edilen gaz ürün bileşimi (CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , O_2) incelenmiştir. Gaz ürün bileşiminde etkili olabilecek gazlaştırma tepkimeleri araştırılmıştır. Modelleme çalışmasında, birinci mertebeden lineer kesikli zaman modeli önerilmiştir. Modelin deneysel verilere uygunluğu ve tepkime hız sabitleri Kalman filtresi kullanılarak MATLAB’da yazılmış programla belirlenmiştir. Karakterizasyon testlerinin sonuçları, ömrünü tamamlamış pamuk içeriği zengin banknotların, biyokütle çevrim yöntemlerinde kullanım için temel karakteristiğe sahip olduğunu göstermiştir. Gazlaştırma deneylerinde ise yüksek oranda CO (% 12,11) ve H_2 (% 8,77) içeriğine sahip sentez gazı elde edilmiştir. Model için belirlenen en büyük hız sabitine, su buharı reformasyon tepkimesi sahip olmuştur.

Şubat 2024, 132 sayfa

Anahtar Kelimeler: Banknot atığı, lignoselülozik atık, gazlaştırma, akışkan yatak, döngüsel ekonomi, sürdürülebilirlik

ABSTRACT

PhD Thesis

GASIFICATION OF END-OF-LIFE BANKNOTES RICH IN COTTON CONTENT IN A FLUIDIZED BED REACTOR AND MODELLING

Hakan KAVUŞTU

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Emir Hüseyin ŞİMŞEK

Obtaining the majority of energy from fossil fuels, whose consumption continues to increase due to reasons such as industrialization and population growth, raises concerns about energy security, environmental and human health impacts. Accordingly, the importance of renewable energy sources, of which biomass has the largest share, is increasing day by day. Cotton is used in the majority of substrates used in the production of banknotes, which are a global product. It is estimated that the total amount of banknote production waste and end-of-life (non-reusable) banknotes exceeds 185,000 tons per year worldwide. End-of-life banknotes rich in cotton content are mostly disposed of as combustion and landfill.

In this study, the characterization, gasification and modelling of the reactions of banknote samples were investigated to bring end-of-life banknotes rich in cotton content into the economy more effectively. Within the scope of characterization tests; calorific value, proximate, lignocellulosic, elemental, metal, thermogravimetric and FTIR analyzes were performed. Using the data obtained from thermal analysis, thermal decomposition was examined with the kinetic methods of Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa and Kissinger-Akahira-Sunose. The gas product composition (CO, CO₂, CH₄, H₂, O₂) obtained in the fluidized bed gasifier with steam-air under different operating conditions (temperature, particle size, H₂O/O₂ ratio, co-gasification, torrefaction pretreatment) was investigated. Gasification reactions that may have an impact on the gas product composition were studied. In the modeling study, a first-order linear discrete time model was suggested. Its conformity to experimental data and reaction rate constants were determined with the program written in MATLAB using the Kalman filter. The results of the characterization tests showed that end-of-life banknotes rich in cotton content have main characteristics for use in biomass conversion methods. In gasification experiments, syngas gas with high content of CO (12.11 %) and H₂ (8.77 %) was obtained. The steam reforming reaction had the maximum rate constant determined for the model.

February 2024, 132 pages

Keywords: End-of-life banknote, lignocellulosic waste, gasification, fluidized bed, circular economy, sustainability

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Emir Hüseyin ŞİMŞEK'e (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Öğretim Üyesi); gazlaştırma deneylerinin gerçekleştirilmesindeki yardımları için laboratuvar kurucusu ve Tez İzleme Komitesi üyesi değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yahya SUYADAL'a (Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Öğretim Üyesi), tez çalışmalarımda yol gösteren Tez İzleme Komitesi üyesi değerli hocam Sayın Doç. Dr. İbrahim BİLİCİ'ye (Hitit Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Öğretim Üyesi), Kimya Mühendisliği Bölümü 316 numaralı odada yerleşik “Çevre Araştırma Laboratuvarı” ile sağlanan alt yapı desteği için Ankara Üniversitesine ve çalışmalarımı destekleyen değerli aileme en derin duygularla teşekkür ederim.

Hakan KAVUŞTU
Ankara, Şubat 2024

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ	4
2.1 Enerji Kaynakları	4
2.2 Enerji Profili	4
2.3 Alternatif Enerji Kaynakları	7
2.3.1 Güneş enerjisi	7
2.3.2 Rüzgar enerjisi	8
2.3.3 Jeotermal enerji	8
2.3.4 Hidroelektrik enerji	8
2.3.5 Hidrojen enerjisi	9
2.3.6 Okyanus, gel-git ve dalga enerjisi	9
2.3.7 Biyokütle enerjisi	10
2.4 Biyokütle	10
2.4.1 Elementel bileşim	12
2.4.1.1 Karbon (C).....	13
2.4.1.2 Hidrojen (H)	13
2.4.1.3 Kükürt (S).....	14
2.4.1.4 Azot (N)	14
2.4.1.5 Oksijen (O).....	14
2.4.1.6 Atomik oran.....	15
2.4.2 Lignoselülozik bileşim.....	16
2.4.2.1 Selüloz	17
2.4.2.2 Hemiselüloz.....	18
2.4.2.3 Lignin	18
2.4.2.4 Lipit/Yağ	19
2.4.2.5 Protein/Amino asit	19
2.4.3 Nem içeriği	19
2.4.4 Kül içeriği.....	20
2.4.5 Yığın yoğunluğu	20
2.4.6 Enerji içeriği	21
2.5 Ömrünü Tamamlamış Pamuk İçeriği Zengin Banknotların Biyokütle Olarak Kullanılabilirliği	22

2.6 Biyokütle Çevrim Teknolojileri	27
2.6.1 Termokimyasal çevrim yöntemleri	28
2.6.1.1 Yakma	29
2.6.1.2 Piroliz	29
2.6.1.3 Sıvılaştırma	30
2.6.2 Gazlaştırma.....	30
2.6.3 Gazlaştırma tepkimeleri	33
2.6.4 Gazlaştırıcı çeşitleri	34
2.6.4.1 Sabit yataklı gazlaştırıcılar.....	35
2.6.4.1.1 Yukarı akışlı sabit yataklı gazlaştırıcılar	35
2.6.4.1.2 Aşağı akışlı sabit yataklı gazlaştırıcılar	36
2.6.4.1.3 Çapraz akışlı sabit yataklı gazlaştırıcılar	38
2.6.4.2 Akışkan yataklı gazlaştırıcılar	38
2.6.4.2.1 Kabarcıklı akışkan yataklı gazlaştırıcılar.....	39
2.6.4.2.2 Dolaşimli akışkan yataklı gazlaştırıcılar	40
2.6.4.2.3 İkiz akışkan yataklı gazlaştırıcılar	40
2.6.4.3 Sürüklemeli yataklı gazlaştırıcılar	41
2.6.5 Çeşitli gazlaştırıcıların karşılaştırılması	42
2.6.6 Gazlaştırma parametreleri	43
2.6.6.1 Sıcaklık.....	43
2.6.6.2 Uçucu madde	44
2.6.6.3 Gazlaştırma ajanı.....	44
2.6.6.4 Basınç	45
2.6.6.5 Nem içeriği	46
2.6.6.6 Parçacık boyutu	46
2.6.6.7 Eş-gazlaştırma	47
2.6.7 Gazlaştırma uygulamaları.....	48
2.6.7.1 Enerji üretimi	49
2.6.7.2 Hidrojen üretimi	50
2.6.7.3 Kimyasal üretimi.....	50
2.6.7.4 Katran ve çar oluşumu	51
2.6.7.5 Gazlaştırıcı kapasitesi	52
2.7 Gazlaştırma Modellemesi	52
2.7.1 Kalman filtreleme yöntemi	54
2.8 Kaynak Özetleri	57
2.8.1 Banknotların karakterizasyonu	57
2.8.2 Biyokütlenin gazlaştırılması.....	60
3. MATERYAL VE YÖNTEM	68
3.1 Materyal	68
3.2 Karakterizasyon	70
3.2.1 Fiziksel özellik	70
3.2.2 Kısa analiz.....	70

3.2.3 Isıl değer	71
3.2.4 Kimyasal bileşim	71
3.2.5 Elementel analiz	71
3.2.6 Ağır metal bileşimi	72
3.2.7 Termal analiz	72
3.2.8 Termal bozunma kinetiği	73
3.2.9 FTIR analizi	74
3.3 Gazlaştırma Deneyleri	75
3.4 Modelleme	79
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	83
4.1 Karakterizasyon	83
4.2 Termal Analiz	84
4.3 Termal Bozunma Kinetiği	90
4.4 FTIR Analizi	92
4.5 Gazlaştırma Deneyleri	96
4.5.1 Sıcaklığın mol kesri-zaman eğrilerine etkisi	96
4.5.2 Parçacık boyutunun mol kesri-zaman eğrilerine etkisi	99
4.5.3 H ₂ O/O ₂ oranının mol kesri-zaman eğrilerine etkisi	101
4.5.4 Eş-gazlaştırmanın mol kesri-zaman eğrilerine etkisi	104
4.5.5 Torrefikasyon ön işleminin mol kesri-zaman eğrilerine etkisi	105
4.6 Modelleme	106
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	114
KAYNAKLAR	120
EK KALMAN FİLTRESİNİN MATLAB İLE UYGULAMASI	129
ÖZGEÇMİŞ	132

SİMGELER DİZİNİ

$(C_6H_{10}O_5)_n$	Selüloz
μm	Mikrometre
A	Durum geçiş matrisi
Ar	Archimedes sayısı
Al	Alüminyum
Ba	Baryum
C	Karbon
Ca	Kalsiyum
CaO	Kalsiyum oksit
CH ₄	Metan
Cl	Klor
cm ⁻¹	Işık frekansı
CO	Karbonmonoksit
Co	Kobalt
CO ₂	Karbondiyoksit
Cr	Krom
Cu	Bakır
d _p	Ortalama parçacık çapı
DT	Sıcaklık farkı
E _a	Aktivasyon enerjisi
EJ	Exajoule
ER	Eşdeğerlik oranı
Fe	Demir
g	Gram
H	Entalpi
H _k	Ölçüm matrisi
H ₂	Hidrojen
H ₂ O	Su
H ₂ S	Hidrojen sülfür
I	Birim matrisi
K	Potasyum
$\bar{K}_k$	Kalman kazanç matrisi
kg	Kilogram
kJ	Kilojoule
kW	Kilowatt
kWe	Kilowatt-elektrik
kWh	Kilowatt-saat
M	Molar
Mg	Magnezyum
MJ	Megajoule
ml	Mililitre
mm	Milimetre
Mn	Mangan
Mo	Molibdenum
MTBE	Metil tert-bütül eter

MW	Megawatt
N	Azot
Ni	Nikel
NO _x	Azot oksit
O ₂	Oksijen gazı
°C	Derece Celcius
P	Basınç
Pb	Kurşun
$P_k(-)$	Kestirim hata kovaryansı
$P_k(+)$	Kestirim hata kovaryansı güncellemesi
ppm	mg çözünen / litre çözelti
Q_k	k anındaki sistem gürültüsü ilinti matrisi
R	İdeal gaz sabiti
R ²	Regresyon katsayısı
R _k	Ölçüm gürültü ilinti matrisi
s	Saniye
S	Kükürt gazı
Si	Silisyum
SO ₂	Kükürtdioksit
SO _x	Kükürt oksit
Sr	Stronsiyum
T	Sıcaklık
t	Zaman
t _∞	İşletme süresi
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
Ti	Titanyum
T _m	Maksimum pik sıcaklığı
T _s	Numune sıcaklığı
TWh	Terawatt-saat
U ₀	Boş kolon bazlı hız
U _{mf}	Minimum akışkanlaşma hızı
X_k	Sistem dinamik modeli
$\hat{X}_k(-)$	Sistem durum vektörü kestirimi güncellemesi
$\hat{X}_k(+)$	Sistem durum vektörü kestirimi
V _i	i-bileşeni hacmi
V _k	Ölçüm gürültü vektörü
W _k	Sistem modeline ait gürültü vektörü
Y	İtriyum
y _i	i-bileşeni mol kesri
Z _k	Ölçüm modeli
Zn	Çinko
Zr	Zirkonyum
β	Isıtma hızı
φ_k	Doğrusallaştırılmış durum geçiş matrisi
ρ	Yoğunluk
τ	Alıkonma süresi

Kısaltmalar

CHP	Birleşik Isı ve Güç
CRC	Yakma Rankine Çevrimi
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
EDS	Enerji Dispersiv Spektrum
EROI	Enerji Yatırım Geri Dönüşü
EUR	Euro
F-T	Fischer-Tropsch
FTIR	Fourier Dönüştürülmüş Kızılötesi Spektroskopisi
FWO	Flynn-Wall-Ozawa
GBP	İngiliz Sterlini
HHV	Üst Isıl Değer
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
IEA	Uluslararası Enerji Ajansı
IGCC	Gazlaştırma Üniteli Kombine Çevrim
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose
LHV	Alt Isıl Değer
LIBS	Lazer Oluşturmalı Plazma Spektroskopisi
MS	Kütle Spektrometresi
OECD	İktisadi İşbirliği ve Gelişme Teşkilatı
ORÇ	Organik Rankine Çevrimi
PP	Polipropilen
PXRF	Portatif X-Işını Floresans
RON	Rumen Leyi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SEM-EDX	Enerji Dispersiv Spektrum X-ray Spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
TL	Türk Lirası
USD	Amerikan Doları
XRD	X-Işını Kırınım Analizi
XRF	X-Işını Floresans Spektrometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Enerji kaynaklarının sınıflandırılması	4
Şekil 2.2 2019 yılı dünya birincil enerji arzı	5
Şekil 2.3 2019 yılı dünya yenilenebilir enerji arzı.....	5
Şekil 2.4 Türkiye'deki kaynağa göre kurulu gücün yıllara göre değişimi	6
Şekil 2.5 Biyokütle enerji kaynakları	11
Şekil 2.6 Biyokütle kaynaklarının dağılımı	12
Şekil 2.7 Van Krevelen diyagramı.....	15
Şekil 2.8 Selüloz, hemiselüloz ve lignin gösterimi	16
Şekil 2.9 İtalya Merkez Bankasının yıllık banknot atığı	25
Şekil 2.10 Biyokütle çevrim teknolojileri.....	28
Şekil 2.11 Gazlaştırma prosesi aşamaları	31
Şekil 2.12 Kütle akışı için Sankey diyagramı.....	32
Şekil 2.13 Gazlaştırıcı tasarımları.....	34
Şekil 2.14 Yukarı akışlı sabit yataklı gazlaştırıcı	36
Şekil 2.15 Üstü açık aşağı akışlı sabit yataklı gazlaştırıcı	37
Şekil 2.16 Üstü kapalı aşağı akışlı sabit yataklı gazlaştırıcı	37
Şekil 2.17 Akışkan yataklı gazlaştırıcılar	39
Şekil 2.18 Kalman filtreleme uygulaması	54
Şekil 2.19 Kesikli zaman Kalman filtresi akış şeması	55
Şekil 2.20 Kalman filtresinin işletimi	57
Şekil 3.1 Hazırlanan banknot numuneleri	69
Şekil 3.2 Karakterizasyon testleri	70
Şekil 3.3 DSC eğrisindeki sıcaklığa bağlı faz değişimleri	73
Şekil 3.4 Deney düzeneği	75
Şekil 3.5 Kabarcık kolon	76
Şekil 3.6 Şartlandırma ünitesi	77
Şekil 4.1 5 °C ısıtma hızında TGA, DTG ve DSC eğrileri	84
Şekil 4.2 10 °C ısıtma hızında TGA, DTG ve DSC eğrileri	85
Şekil 4.3 15 °C ısıtma hızında TGA, DTG ve DSC eğrileri	85
Şekil 4.4 20 °C ısıtma hızında TGA, DTG ve DSC eğrileri	86
Şekil 4.5 25 °C ısıtma hızında TGA, DTG ve DSC eğrileri	86
Şekil 4.6 30 °C ısıtma hızında TGA, DTG ve DSC eğrileri	87
Şekil 4.7 Farklı ısıtma hızlarında DSC eğrileri (5-30 °C/dk), W/(g.°C).....	87

Şekil 4.8 Farklı ısıtma hızlarında DSC eğrileri (5-30 °C/min), W/(g).....	88
Şekil 4.9 Farklı ısıtma hızlarında TGA eğrileri (5-30 °C/dk).....	89
Şekil 4.10 Farklı ısıtma hızlarında DTG eğrileri (5-30 °C/dk).....	89
Şekil 4.11 Kissinger yöntemine göre regresyon analizi	90
Şekil 4.12 KAS yöntemine göre regresyon doğruları.....	91
Şekil 4.13 FWO yöntemine göre regresyon doğruları.....	91
Şekil 4.14 5 °C ısıtma hızında FTIR spektrumları	93
Şekil 4.15 10 °C ısıtma hızında FTIR spektrumları	93
Şekil 4.16 15 °C ısıtma hızında FTIR spektrumları	94
Şekil 4.17 20 °C ısıtma hızında FTIR spektrumları	94
Şekil 4.18 25 °C ısıtma hızında FTIR spektrumları	95
Şekil 4.19 30 °C ısıtma hızında FTIR spektrumları	95
Şekil 4.20 400 °C reaktör sıcaklığı, H ₂ O/O ₂ =25 besleme bileşimi şartlarında 890 µm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri	97
Şekil 4.21 500 °C reaktör sıcaklığı, H ₂ O/O ₂ =25 besleme bileşimi şartlarında 890 µm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri	97
Şekil 4.22 600 °C reaktör sıcaklığı, H ₂ O/O ₂ =25 besleme bileşimi şartlarında 890 µm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri	98
Şekil 4.23 700 °C reaktör sıcaklığı, H ₂ O/O ₂ =25 besleme bileşimi şartlarında 890 µm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri	98
Şekil 4.24 800 °C reaktör sıcaklığı, H ₂ O/O ₂ =25 besleme bileşimi şartlarında 890 µm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri	99
Şekil 4.25 800 °C reaktör sıcaklığı, H ₂ O/O ₂ =25 besleme bileşimi şartlarında 112,5 µm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri	100
Şekil 4.26 800 °C reaktör sıcaklığı, H ₂ O/O ₂ =25 besleme bileşimi şartlarında 225 µm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri	100
Şekil 4.27 800 °C reaktör sıcaklığı, H ₂ O/O ₂ =25 besleme bileşimi şartlarında 890 µm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri	101
Şekil 4.28 800 °C reaktör sıcaklığı, H ₂ O/O ₂ =1 besleme bileşimi şartlarında 890 µm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri	102

Şekil 4.29 800 °C reaktör sıcaklığı, $H_2O/O_2=5$ besleme bileşimi şartlarında 890 μm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri	102
Şekil 4.30 800 °C reaktör sıcaklığı, $H_2O/O_2=10$ besleme bileşimi şartlarında 890 μm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri	103
Şekil 4.31 800 °C reaktör sıcaklığı, $H_2O/O_2=25$ besleme bileşimi şartlarında 890 μm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri	103
Şekil 4.32 800 °C reaktör sıcaklığı, $H_2O/O_2=25$ besleme bileşimi şartlarında 890 μm ortalama parçacık boyutlu pamuk-polimer (50:50) temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri	104
Şekil 4.33 800 °C reaktör sıcaklığı, $H_2O/O_2=25$ besleme bileşimi şartlarında 890 μm ortalama parçacık boyutlu pamuk-polimer (75:25) temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri	105
Şekil 4.34 800 °C reaktör sıcaklığı, $H_2O/O_2=25$ besleme bileşimi şartlarında 890 μm ortalama parçacık boyutlu torrefike edilmiş pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri	106
Şekil 4.35 Maksimum CO mol kesrinin elde edildiği işletme şartlarındaki deneysel sonuçlar ile Gauss eğrilerinin karşılaştırılması.....	107
Şekil 4.36 Maksimum CO_2 mol kesrinin elde edildiği işletme şartlarındaki deneysel sonuçlar ile Gauss eğrilerinin karşılaştırılması	107
Şekil 4.37 Maksimum H_2 mol kesrinin elde edildiği işletme şartlarındaki deneysel sonuçlar ile Gauss eğrilerinin karşılaştırılması	108
Şekil 4.38 Maksimum CH_4 mol kesrinin elde edildiği işletme şartlarındaki deneysel sonuçlar ile Gauss eğrilerinin karşılaştırılması	108
Şekil 4.39 Maksimum CO mol kesri işletim şartlarında modelden elde edilen sonuçlar ile Gauss eğrilerinin karşılaştırılması	110
Şekil 4.40 Maksimum CO_2 mol kesri işletim şartlarında modelden elde edilen sonuçlar ile Gauss eğrilerinin karşılaştırılması	110
Şekil 4.41 Maksimum H_2 mol kesrinin elde edildiği işletme şartlarındaki deneysel sonuçlar ile Gauss eğrilerinin karşılaştırılması	111
Şekil 4.42 Maksimum CH_4 mol kesri işletim şartlarında modelden elde edilen sonuçlar ile Gauss eğrilerinin karşılaştırılması	111
Şekil 4.43 Arrhenius eşitliğine göre regresyon doğruları	113

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Bazı biyokütlelerin elementel bileşimi	13
Çizelge 2.2 Bazı biyokütlelerin lignoselülozik bileşimi	17
Çizelge 2.3 Bazı biyokütlelerin kısa analizi ve ısı değerleri	22
Çizelge 2.4 Farklı biyokütlelerden elde edilen ürün verimleri	28
Çizelge 2.5 Gazlaştırma tepkimeleri.....	33
Çizelge 2.6 Çeşitli gazlaştırıcıların özellikleri.....	42
Çizelge 2.7 Gazlaştırma ajanlarının temel özellikleri	45
Çizelge 2.8 Alçak yoğunluklu polietilenin elementel analizi	48
Çizelge 2.9 Mısır Lirası banknotunun kısa ve elementel analizleri.....	58
Çizelge 2.10 Mısır Lirası banknotunun ICP-OES analizi	60
Çizelge 3.1 Karakterizasyon/Deneysel çalışmalarda kullanılan numuneler	69
Çizelge 3.2 İzotermal olmayan kinetik yöntemler	74
Çizelge 3.3 Gazlaştırma deneylerindeki işletim şartları	78
Çizelge 3.4 Temel gazlaştırma tepkimeleri	78
Çizelge 3.5 Deneysel işletim parametreleri ve koşullar	79
Çizelge 3.6 Maksimum CO, CO ₂ , H ₂ ve CH ₄ mol kesirlerinin elde edildiği işletim şartları	79
Çizelge 4.1 Numunelerin fiziksel özellikleri	83
Çizelge 4.2 5 TL banknot örneğinin karakterizasyon analizi	83
Çizelge 4.3 5 TL banknot örneğinin ağır metal içeriği (ppm)	84
Çizelge 4.4 Maksimum pik sıcaklıkları (T _m).....	90
Çizelge 4.5 KAS ve FWO yöntemlerine göre aktivasyon enerjileri	92
Çizelge 4.6 Gauss eğrisi verileri ile modelden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı	109
Çizelge 4.7 Farklı işletme şartlarında modelden elde edilen tepkime hız sabitleri ...	109
Çizelge 4.8 Farklı sıcaklıklarda modelden elde edilen tepkime hız sabitleri	112
Çizelge 4.9 Aktivasyon enerjisi (E _a) ve frekans faktörü (k ₀) değerleri	112

1. GİRİŞ

Dünya genelinde enerji tüketimi, özellikle sanayileşme, nüfus artışı, teknolojik gelişmeler, şehirleşme nedenleriyle artmaktadır. Enerji ihtiyacının çoğunluğunun sağlandığı fosil yakıtlara olan bağılılığın neden olduğu enerji güvenliğine ve küresel ısınma, iklim değişikliği gibi çevresel etiklerine yönelik kaygılar her geçen gün artmaktadır (La Villetta vd. 2017, Chai vd. 2020, George vd. 2019, Mallick vd. 2020).

Petrol, dizel ve kömür gibi fosil yakıtlarla çalışan motorların egzoz emisyonlarının içerdiği karbondioksit (CO_2), kükürt oksitler (SO_x), azot oksitler (NO_x), partiküller ve yanmamış karbon küresel ısınma ve iklim değişikliği riskini artırmaktadır (Mallick vd. 2020). Benzer şekilde fosil yakıtların, biyokütlenin, kentsel ve endüstriyel atıkların elektrik üretimi için güç santrallerinde yakılması ile karbondioksit (CO_2), karbon monoksit (CO), kükürtdioksit (SO_2), azot oksitler (NO_x), partikül madde ve civa gibi ağır metallerin salımı gerçekleşmektedir. Oluşan yan ürünlerin çevre ve insan sağlığına olumsuz etkileri olup CO_2 , sera gazı etkisine; SO_2 , asit yağmurlarına, özellikle çocuk ve yaşlılarda solunum ve kalp rahatsızlıklarına; NO_x , ciğerlere zarar veren troposferik ozon oluşumuna; partikül madde, ozonla beraber astım ve kronik bronşite neden olmaktadır (Paraschiv 2023).

Var olan fosil yakıtların miktarı bilinmediğinden, fosil yakıtların genellikle tükeneceği ve yenilenemez olduğu kabul edilmektedir (Kumar vd. 2009). Söz konusu olumsuz sosyal, politik ve çevresel etkiler doğrultusunda, enerji güvenliği ve çevresel sürdürülebilirlik açısından yenilenebilir ve bölgesel ulaşılabilir enerji kaynaklarının önemi artmaktadır (Safarian vd. 2019). Çok sayıda ülke, iklim değişikliği etkilerinin azaltılması için enerji sistemlerinde gerçekleşen CO_2 salımının azaltılması ile daha sürdürülebilir, güvenilir ve yeşil enerji sistemlerine geçiş üzerine yöntemler geliştirmektedir (Paraschiv 2023).

Tükenmesinden daha hızlı şekilde yenilenen kaynaklar olan yenilenebilir enerji kaynaklarının gelecekte tükenmeden kalabileceği öngörülmektedir (Kaya vd. 2018). Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) verilerine göre, 2019 yılı dünya toplam birincil enerji arzı 606,5 EJ olup, arzın % 80,9'u fosil yakıtlardan (petrol, doğal gaz, kömür) ve % 13,8'i yenilenebilir enerji kaynaklarından (biyoyakıt ve atık, hidrolik, güneş, jeotermal, gel-git) sağlanmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında katı biyoyakıtlar % 58,1 ile en büyük paya sahiptir (Anonymous 2019a).

Odun ve odun atıkları, tarımsal ürünler, katı atıklar ve su bitkileri yaygın olarak kullanılan biyokütle enerji kaynakları arasında yer almaktadır (George vd. 2019). Biyokütle, sadece yüksek kalitede sentez gazının üretilbildiği yenilenebilir enerji kaynakları olmayıp diğer karbon temelli yakıtlardan daha ekonomiktir. Oluşan sentez gazı; hidrojen gazı, dimetil eter gibi birçok endüstriyel ürünlerin üretilmesinde önemli rol oynamaktadır (Tian vd. 2018).

Dünya genelinde yıllık yaklaşık 175 milyar adet banknot üretilmektedir (Anonymous 2022a). Merkez bankaları rutin olarak otomatik inceleme sistemleri ile banknotların piyasaya verilmesinin uygunluğunu kontrol etmektedir. Uygunluk sensörleri, optik görüntüleme analizi ile banknotlardaki yırtık, yapışkan, karalama, kirlenme gibi deformasyonları tespit etmektedir. Dünya genelinde inceleme sistemlerinde incelenen banknotların % 60-80'i kirlilik nedeniyle uygun bulunmamaktadır. Bu banknotlar, bıçaklı sistemler ile kırpıntı haline getirilmekte ve yenileri ile değiştirilmektedir (Lawandy ve Smuk 2013). Pamuk temelli banknotlar, pamuk içeriği zengin olduğu için pamuk temelli atık veya lignoselülozik biyokütle olarak sınıflandırılabilir (Michelin vd. 2015). Biyokütle kaynakları, birbirinden farklı özelliklere sahip olmakla birlikte biyokütlelere çeşitli çevrim yöntemleri uygulanabilmektedir. Çevrim teknolojileri genel olarak biyokimyasal ve termokimyasal dönüşüm süreçleri olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Termokimyasal dönüşüm süreçleri arasında yer alan gazlaştırma, biyokütlenin enerjiye dönüşüm teknolojileri arasında yüksek kalitede yakıt gazı üretmede en etkili ve uygun maliyetli yöntemdir (George vd. 2019).

Ömrünü tamamlamış pamuk içeriği zengin banknotlar; genellikle yakma ve atık saha doldurma yoluyla bertaraf edilmekte olup bu atıkların etkin şekilde ekonomiye geri kazandırılması konusunda farklı yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır (Yousef vd. 2020). Bu çalışmada, pamuk içeriği zengin banknot numunelerinin, akışkan yatak reaktörde su buharı-hava ile farklı işletim şartlarında gazlaştırılması sonucunda elde edilen gaz ürün bileşiminin (CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , O_2) zamana karşı değişimi belirlenmiştir. Gaz ürün bileşiminde etkili olabilecek gazlaştırma tepkimeleri de incelenmiştir.

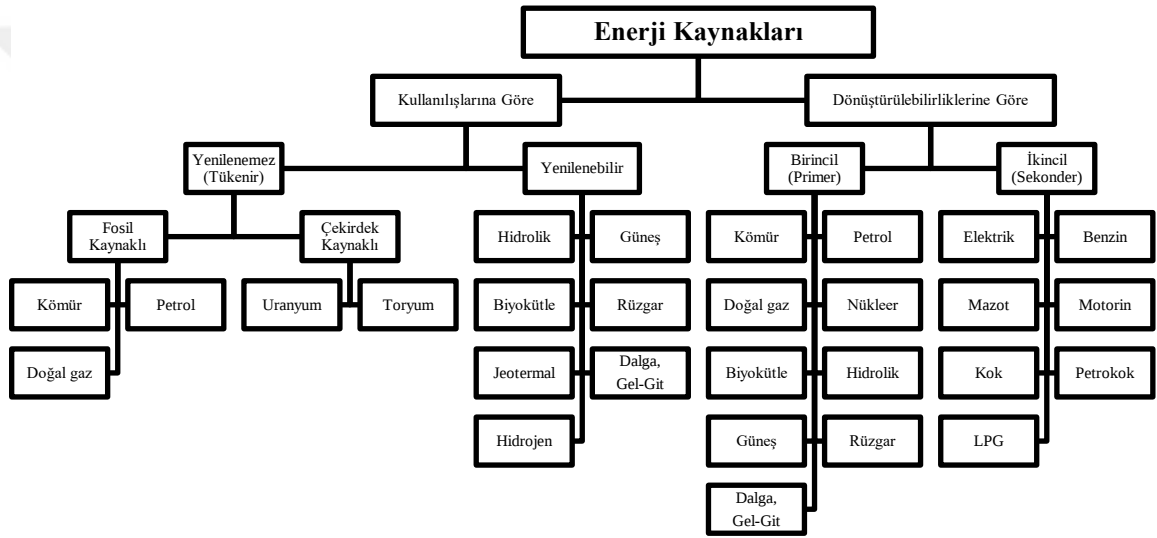
Kinetik modeller ile çeşitli gazlaştırıcı bölgelerindeki gaz bileşimi tahmin edilebilmektedir (Safarian vd. 2019). Kalman filtresi, hata kareleri ortalamasını en aza indirecek şekilde bir işlemin durumunu tahmin etmek için hesaplamayı sağlayan bir dizi matematiksel denklemdir (Welch ve Bishop 2006). Kalman filtresi, dolaylı ölçümlerden kaynaklanan eksik verilerden sonuç çıkarma imkanı sağlamaktadır. Modelleme çalışmaları kapsamında banknot numunelerinin gazlaşması üzerine tersinir ve/veya tersinmez basamaklar içeren birinci mertebeden lineer kesikli zaman modeli önerilmiştir. Modelin deneysel verilere uygunluğu ve tepkime hız sabitleri Kalman filtresi kullanılarak MATLAB’da yazılmış programla belirlenmiştir. Önerilen modelin uyumuna, deneysel veriler ile modelden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamına bakılarak karar verilmiştir (Kavuştu 2012).

Bu çalışmanın temel yeniliği, küresel bir ürün olarak kullanılması nedeniyle düzenli atık oluşturan ömrünü tamamlamış banknotların farklı parametre ve işletim şartlarında gazlaştırılarak elektrik ve çeşitli son ürünlerin üretiminde kullanılabilecek sentez gazı üretiminin ve gazlaşma modellemesinin araştırılmasıdır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Enerji Kaynakları

Enerji kaynakları başlıca, kullanılışlarına ve dönüştürülebilirliklerine göre sınıflandırılmaktadır. Kullanılışlarına göre enerji kaynakları yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynakları olmak üzere iki farklı grupta incelenmektedir (Şekil 2.1). Fosil ve çekirdek kaynaklı yakıtlar, yenilenemez enerji kaynaklarını oluşturmaktadır (Kaya vd. 2018).

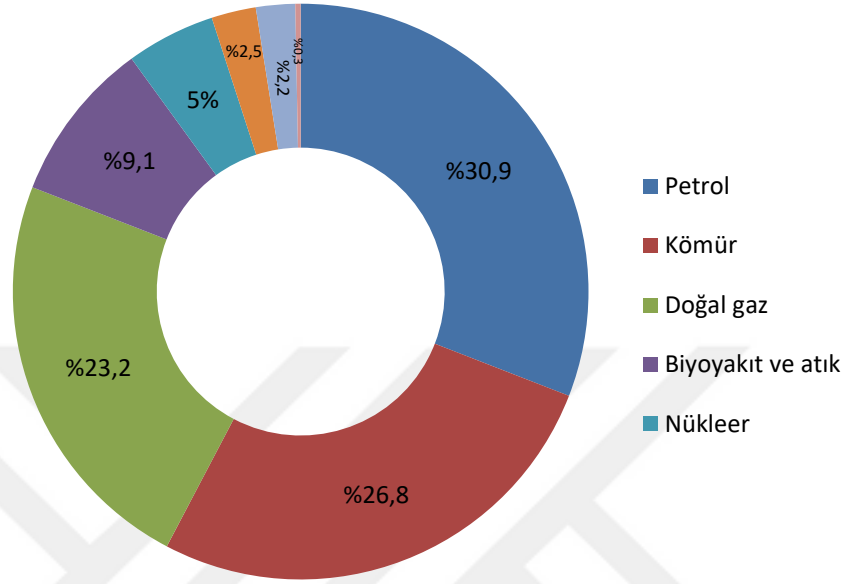


Şekil 2.1 Enerji kaynaklarının sınıflandırılması (Koç ve Şenel 2013)

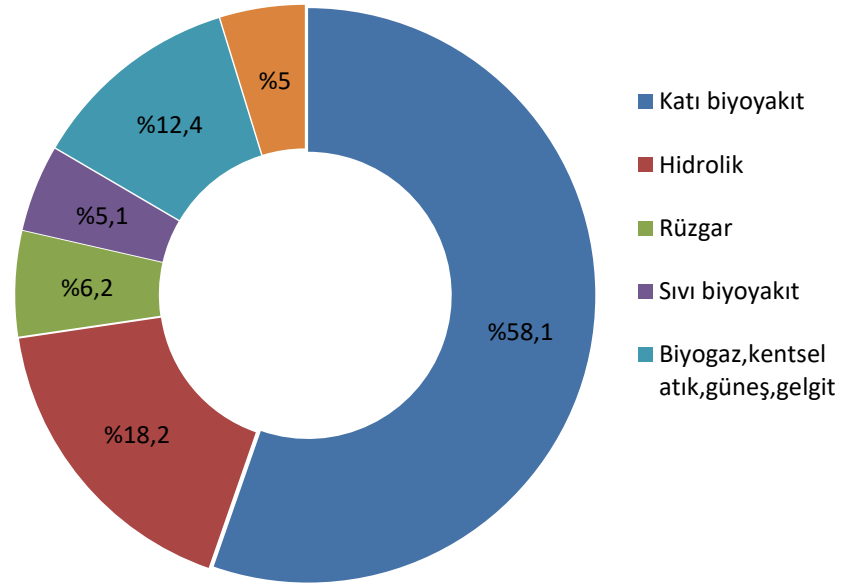
2.2 Enerji Profili

Uluslararası Enerji Ajansı verilerine göre, 2019 yılı dünya toplam birincil enerji arzı 606,5 EJ olup, arzın % 30,9'u petrolden, % 23,2'si doğal gazdan, % 26,8'i kömürden ve % 13,8'i yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanmıştır (Şekil 2.2). Yenilenebilir enerji kaynaklarının payının % 13,5 olduğu 2018 yılından sonra bu oran % 13,8 ile rekor seviyeye ulaşmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyoyakıt ve atıklar % 58,1 ile en büyük paya sahiptir (Şekil 2.3). 1990 yılından itibaren yenilenebilir enerji kaynaklarının yıllık ortalama büyüme oranı % 2,1 ile toplam birincil enerji arzının ortalama büyüme oranı olan %1,8'in üzerinde gerçekleşmiştir. Yenilenebilir enerji

kaynakları arasındaki en büyük yıllık büyüme, % 36 ile güneş enerjisi, % 22,6 ile rüzgar enerjisi ve % 11,3 ile biyogazda olmuştur. Katı biyoyakıtlarda ise bu oran % 1,1 olarak gerçekleşmiştir (Anonymous 2019a).



Şekil 2.2 2019 yılı dünya birincil enerji arzı (Anonymous 2019a)

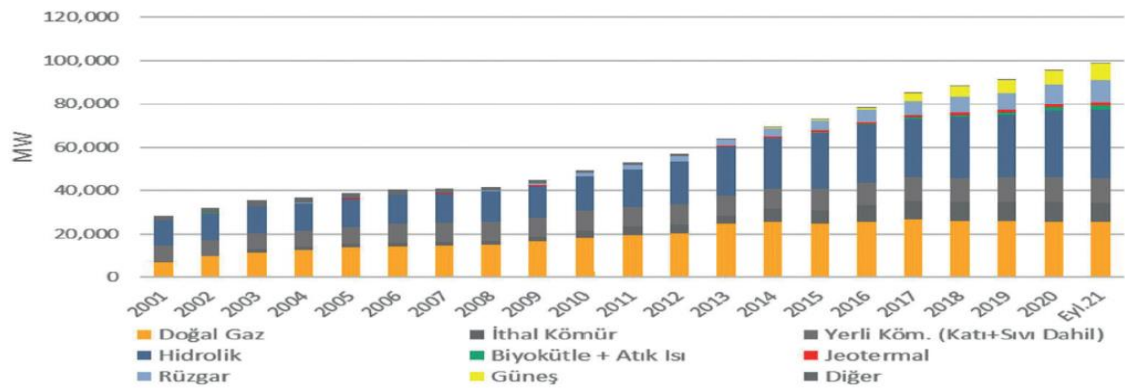


Şekil 2.3 2019 yılı dünya yenilenebilir enerji arzı (Anonymous 2019a)

Dünya elektrik üretimi de 2022 yılında yıllık % 2,4'lük artış ile yaklaşık 700 TWh seviyesine yükselmiştir. Doğal gaz fiyatlarında yaşanan rekor seviyedeki artış ve nükleer enerjiden elektrik üretiminin yıllar bazında azalmaya devam etmesi doğrultusunda artan ihtiyaç başlıca kömür ve yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları, 2022 yılında dünya genelindeki elektrik üretiminde % 30 ile kömürden (% 36) sonra en büyük paya sahip olmuştur (Anonymous 2022b).

Uluslararası Enerji Ajansı Enerji Politikaları Senaryolarına göre toplam enerji arzı 2030 yılına kadar yıllık % 1,3 artmaya devam ederek dünya toplam birincil enerji arzı 670 EJ seviyesine ulaşacaktır (Anonymous 2021a). Yenilenebilir enerji kaynaklarının % 40'ı enerji arzında elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Güneş ve rüzgar enerjileri, yenilenebilir elektrik üretiminde yaklaşık % 85'lik paya sahiptir (Anonymous 2023a).

2022 yılında Türkiye'de elektrik enerjisi üretimi 328,3 TWh ve tüketimi 331,1 TWh olmuştur. Türkiye Ulusal Enerji Planı çalışmasına göre 2035 yılında bu üretimin 510,5 TWh'e ulaşacağı öngörülmektedir. 2022 yılındaki elektrik üretiminin % 34,6'sı kömürden, % 22,2'si doğal gazdan ve yaklaşık % 39,4'ü yenilenebilir enerji kaynaklarından (hidrolik, rüzgar, güneş, jeotermal) elde edilmiştir. 2023 yılı Ağustos sonu itibarıyla Türkiye'deki kurulu gücün % 30'unu hidrolik enerji, % 24,1'ini doğal gaz, % 20,7'sini kömür, % 10,1'ini güneş, % 1,6'sını jeotermal ve % 2,6'sını diğer kaynaklar oluşturmaktadır (Anonim 2023a). Kurulu gücün yıllara göre değişimi ise Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4 Türkiye'deki kaynağa göre kurulu gücün yıllara göre değişimi (Özata 2021)

2.3 Alternatif Enerji Kaynakları

Fosil yakıt üretiminin azalması, çevresel farkındalığın her geçen gün artması ve nükleer enerji üzerindeki riskler nedenleriyle dünya genelinde sürdürülebilir, çevreci ve güvenli alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi artmaktadır. 2040 yılına kadar enerji kullanımı öngörüsüne yönelik bazı çalışmalar kömür ve nükleer enerjinin durgun ya da azalan eğilimde olacağını, yenilenebilir enerji kaynaklarının payının ise artacağını göstermektedir. Günümüze kadar elektrik üretimi temel olarak kömür, doğal gaz ve petrol gibi fosil yakıtlara ve nükleer enerjiye dayalıdır. Biyokütle, güneş ve jeotermal enerjinin, gelecek yıllarda elektrik üretimi için yoğunlukla kullanılan fosil yakıtların ve nükleer enerjinin yerini alabileceği değerlendirilmektedir (Situmorang vd. 2020). Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımına ve kömür kullanımına yönelik çevresel endişelerin artmalarına bağlı olarak 2050 yılından sonra fosil yakıt ihtiyacının azalmaya başlayacağı öngörülmektedir (Anonymous 2021a).

2.3.1 Güneş enerjisi

Güneş enerjisi, güneş çekirdeğinde hidrojen gazının helyuma dönüşmesi ile açığa çıkmaktadır. Güneş enerjisi teknolojileri fotovoltaik ve ısı olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Fotovoltaik hücreler güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştürmekte olup yapımlarında genellikle kristal silisyum, galyum arsenit, amorf silisyum, kadmiyum tellürid gibi malzemeler kullanılmaktadır. Son yıllarda ise güneş hücreleri üzerine çalışmalar yoğunluk kazanmaktadır (Anonim 2023b). Güneş hücrelerinin, albedo ve arazi kullanımı gibi nedenlerle çevresel ve ekolojik etkileri bulunabilmektedir (Wang vd. 2023).

Güneş enerjisi; tükenmeyen ve temiz enerji kaynağı olması, düşük işletim masrafları, zararlı atıklarının olmaması gibi avantajlara sahip iken depolama gerektirmesi, güneş ışınlarına bağlı olarak mevsimsel farklılıklar ve ilk yatırım masraflarının fazlalığı gibi dezavantajlara sahiptir (Demirtaş 2010).

2.3.2 Rüzgar enerjisi

Tükenmeyen ve temiz enerji kaynağı olan rüzgarın kaynağı güneştir. Rüzgar türbinleri ile havanın kinetik enerjisi elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Fosil yakıtların tüketilmediği bu enerji kaynağı atık sorunu oluşturmamaktadır (Demirtaş 2010). Rüzgar enerjisi; atmosferde bol bulunması, bakım ve işletme maliyetlerinin düşük olması, işletiminin göreceli basit olması gibi avantajlara sahiptir (Anonim 2023c). Rüzgar enerjisi ile elektrik üretimi için gerekli rüzgar tarlası altyapısı yatırımının çevresel ve kaynak tüketimi etkileri bulunmaktadır. Bu doğrultuda, rüzgar enerjisi sitemlerinin yaşam döngüsünde, yenilenemez enerji kaynakların tüketimi kaynaklı emisyon da gerçekleşmektedir (Yang vd. 2023).

2.3.3 Jeotermal enerji

Jeotermal enerji, kayalarda biriken ısıнын akışkanlarca taşınmasıyla depolanarak sıcak su ve buhardan elde edilen ısı enerjisidir (Demirtaş 2010). Jeotermal enerji, binlerce yıldır var olduğu kabul edildiğinden en eski enerji üretim kaynaklarından biridir. Termal enerji; uranyum, toryum ve potasyumun da aralarında bulunduğu radyojenik malzemelerin milyonlarca yıl süren doğal bozunması sonucunda oluşur. Yenilenebilir ve sürdürülebilir olması, düşük işletme maliyeti, hava şartlarına bağlı olmayışı gibi avantajlarının yanında yüksek kurulum maliyeti, kullanıcıya ulaştırılmasının zor olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Elektrik üretimi, sıcak su temini, konut ve sera ısıtma, yüzme havuzu, ısı pompaları, balneoloji gibi çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır (Dincer ve Ozturk 2021, Anonim 2023d).

2.3.4 Hidroelektrik enerji

Hidroelektrik santraller, suyun potansiyel enerjisini türbinler ve jeneratörler ile elektrik enerjisine dönüştürmektedir. Hidroelektrik santraller, yenilenebilir ve temiz enerji kaynağı olup uzun ömürlü ve işletim giderlerinin düşük olması, amortisman süresinin kısalığı gibi avantajlara sahip iken doğal yatak akışına müdahaleler, akışlardaki

dengelesizlikler nedeni ile ekosisteme etkileri gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Karakoyun ve Yumurtacı 2013). Elektrik üretimindeki en önemli kaynaklardan biri olan hidroelektrik enerji ile birçok ülke enerji ihtiyaçlarının % 25'inden fazlasını karşılamaktadır (Demirtaş 2010).

2.3.5 Hidrojen enerjisi

Hidrojen gazı doğada serbest halde bulunmadığından doğal bir yakıt olmayıp, hidrojen gazının kullanılabilmesi için birincil enerji kaynaklarından yararlanılarak bu gazın açığa çıkarılması gerekmektedir. Hidrojen enerjisi fosil yakıtlardan da elde edilebildiğinden hidrojen enerjisi kullanımının küresel ısınmayı tetikleyici etkisi de bulunabilmektedir (Demirtaş 2010).

Termokimyasal, fotoelektrokimyasal, fotobiyolojik yöntemler ve suyun elektrolizi ile hidrojen üretilebilmektedir. Üretilen hidrojenin depolanması ve taşınması sonrasında yakıt pili ve doğrudan yanmalı motor teknolojileri ile hidrojen kullanılabilir (Tutar ve Eren 2011).

2.3.6 Okyanus, gel-git ve dalga enerjisi

Okyanuslar, dünyanın yarısından fazlasını kaplamakta olup temiz ve yenilebilir enerji kaynağıdır. Okyanuslardan enerji üretimi gel-git enerjisi, termal enerji değişimi ve dalga enerjisi ile olmaktadır. Gel-git hareketlerinden elektrik üretimi için ideal bölgeler körfezlerdir. Okyanuslarda oluşan dev dalgalardan faydalanılarak, boydan boya kurulan barikatlar ve türbinler yardımı ile dalga enerji tesislerinde elektrik üretilmektedir. Okyanusların topladığı ısının elektriğe dönüştürülmesinde ise yüzeydeki ve derindeki suyun sıcaklık farkından faydalanılmaktadır (Demirtaş 2010).

2.3.7 Biyokütle enerjisi

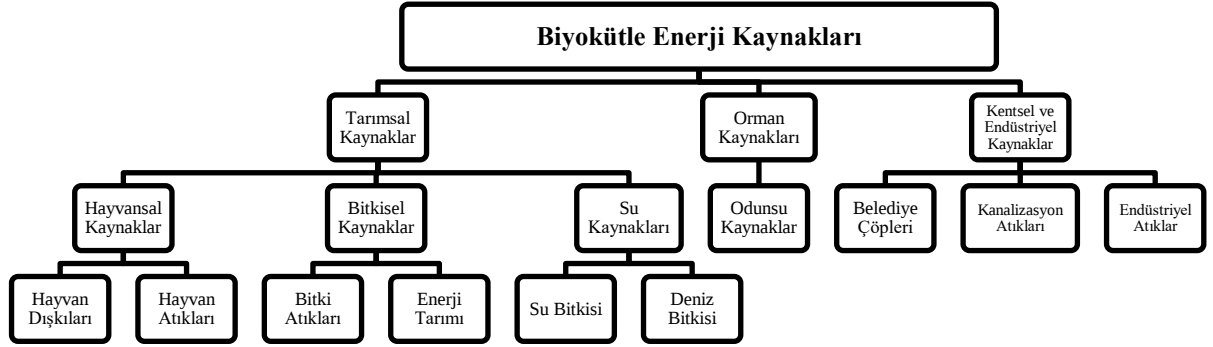
Odunsu biyoyakıtlar, ateşin icadından itibaren başta ısınma ve yemek pişirme olmak üzere farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Son yıllarda ise katı biyoyakıtlar, orman ürünleri, hayvansal ve kentsel atıklar ile enerji atıkları olmak üzere çeşitli kaynaklardan sağlanabilmektedir (Manandhar vd. 2022). Biyoyakıtlar, yenilenebilir enerji kaynakları arasında en büyük paya sahiptir (Anonymous 2019a). Biyokütle, her geçen yıl kullanımı artan yenilenebilir enerji kaynakları olup orman biyokütlesi, enerji amaçlı kullanılan biyokütlelerin % 85'ini oluşturmaktadır (Briones-Hidrovo vd. 2021). Biyokütle, aynı zamanda sürdürülebilir enerji politikalarının önemli bir parçasıdır. Enerji güvenliğine ek olarak, ulaşım yakıtlarında büyük ölçekli uygulamaları olan biyoyakıtlar yeni iş olanakları da sağlamaktadır (Safarian 2019). Biyokütle, gelecekte sıvı fosil yakıtların yerine geçebilecek tek yenilenebilir kaynak olarak değerlendirilmektedir (Situmorang vd. 2020). Biyokütleden enerji üretimi özellikle tarım ülkelerinde geniş kullanım alanına ve önemli bir yere sahiptir. Lignoselülozik biyokütleden termokimyasal çevrim yöntemleri ile enerji üretilmektedir (George vd. 2019). Biyokütle, piroliz/gazlaştırma proseslerinde kullanılan en yaygın yakıt kaynağıdır (Chai vd. 2020).

2.4 Biyokütle

Odun, tarım ve orman ürünleri, su bitkileri gibi kaynaklardan elde edilen enerji türüne biyokütle denilmektedir. Son dönemlerde, verimsiz topraklarda yetişebilen ve büyüme hızı fazla olan bitkilerden enerji elde edilmesine yönelik ilgi artmaktadır (Demirtaş 2010). Biyokütle, enerji kaynağı olarak kullanıldığında karbon nötr prosesin gerçekleştiği yenilenebilir enerji kaynaklarıdır (Chai vd. 2020).

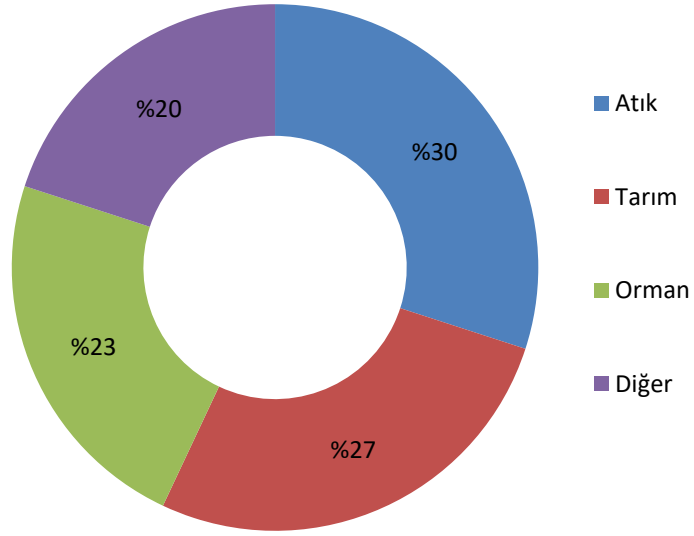
Sürdürülebilirliği, kolay ulaşılabilirliği, yaygın ve yenilenebilir olması biyokütlenin temel özellikleridir. Bunun yanı sıra biyokütle kömürden daha az ısı değere sahip olup, katı madde olması nedeni ile nakliyesi sıvı yakıtlara göre daha zordur (Situmorang vd. 2020).

Biyokütle enerji kaynakları temel olarak tarımsal, ormansal, kentsel ve endüstriyel kaynaklar olarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Biyokütle enerji kaynakları (Demirtaş 2010)

Biyokütle kaynakları arasında; orman ürünleri, tarım mahsulü ve atıkları, enerji mahsulleri, endüstriyel atıklar, hayvansal atıklar, kentsel katı atık, atık su da yer almaktadır. Ağaç, çalı, palmye, bambu gibi orman ürünleri odunsu biyokütle olarak sınıflandırılırken, endüstriyel atıklar, hayvan gübresi, evsel atık ise odunsu olmayan biyokütle olarak sınıflandırılmaktadır. Biyokütle kaynakları arasında, tarımsal mahsuller ve atıkları ile endüstriyel atıklar ve evsel atıklar en çok üretilenler arasındadır (Şekil 2.6). Göreceli yüksek ısı değere sahip olan orman ürünleri gelecekte talebin artacağı biyokütle kaynağı olarak gösterilmektedir. Dünya birincil enerji arzında yer alan biyokütleden elde edilen enerjinin % 90'ı odunsu biyokütleden sağlanmaktadır. Biyoküteller; çeşitli sektörlerde ısı, elektrik üretimi, biyoyakıt ve biyokimyasal üretimi (solvent, yapıştırıcı, plastik, mürekkep vs.) amaçlarıyla kullanılabilmektedir (Situmorang vd. 2020).



Şekil 2.6 Biyokütle kaynaklarının dağılımı (Situmorang vd. 2020)

Biyokütlenin karakterizasyonu temel olarak; kısa, elementel, lignoselülozik analizleri ve ısı değeri ölçümü ile belirlenmektedir. Temel olarak kısa analizde; nem, uçucu madde, sabit karbon ve kül içeriği; elementel analizde Karbon (C), Hidrojen (H), Azot (N), Kükürt (S) ve Oksijen (O) bileşimi; lignoselülozik analizde selüloz, hemiselüloz, lignin bileşimi tespit edilmektedir.

2.4.1 Elementel bileşim

Biyokütller elementel bileşim olarak başlıca karbon (C), hidrojen (H), azot (N), kükürt (S) ve oksijen (O) içermektedir. Bazı biyokütllerin elementel bileşimi Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Bazı biyokütlelerin elementel bileşimi (Widjaya vd. 2018, Miranda vd. 2007)

Elementel Analiz	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)
Pamuk tarağı atığı	45,14	4,93	40,43	1,16	0,29
Şeker kamışı küspesi	49,40	6,30	43,90	0,30	0,07
Palmiye meyvesi	46,62	6,45	45,66	1,21	0,04
Dallı darı	47,90	6,20	45,00	0,80	0,10
Sığır gübresi	35,40	5,04	27,58	1,79	0,40
Pirinç atığı	41,78	4,63	36,57	0,70	0,08
Mısır koçanı	46,58	5,87	45,46	0,93	0,16
Pirinç kabuğu	40,96	4,30	35,86	0,40	0,02
Talaş	50,26	6,14	42,20	0,07	0,05
Fındık kabuğu	54,41	4,99	39,69	0,36	0,01
Hindistan cevizi kabuğu	49,62	7,32	42,75	0,22	0,10
Sekoya	50,64	5,98	42,88	0,05	0,03
Tekstil atığı	53,60	7,28	38,80	0,30	0,005
Pamuk	45,50	6,60	47,50	0,30	0,10

2.4.1.1 Karbon (C)

Katı yakıtların yüksek karbon içeriği, yüksek enerji içeriğini sağlamaktadır (Widjaya vd. 2018). Biyokütlenin en önemli bileşini olan karbon (C), yanma esnasında karbondioksit (CO_2) dönüşür ve ısı değeri artırır. Biyokütlenin C içeriği, lignoselülozik bileşimi ile tahmin edilebilir (Gollakota vd. 2018). Çar; piroliz sonunda üretilen katı malzemelere verilen genel bir terimdir. Biyokütlenin karbon içeriği, çardaki sabit karbonu ve uçucu maddedeki karbonu kapsamaktadır (Nachenius vd. 2013, Situmorang vd. 2020). Modellemelerde genellikle, piroliz esnasında oluşan karbonlu katı kalıntı olan çarın sadece karbon içerdiği ve karbon miktarının biyokütlenin kısa analizindeki sabit karbon miktarına eşit olduğu kabul edilmektedir (Safarian vd. 2019).

2.4.1.2 Hidrojen (H)

Hidrojen (H) içeriği, karbonhidrat ve fenolik polimerlerin kimyasal yapısından tahmin edilebilmektedir. Hidrojen, yanma ile suya dönüşmektedir. Hidrojen, karbona benzer şekilde ısı değeri artmasını sağlamaktadır (Gollakota vd. 2018).

2.4.1.3 Kükürt (S)

Kükürt (S), bitkilerin büyümesi için önemli yeri olan amino asitlerin, proteinlerin ve enzimlerin yapılarında mevcuttur. Otsu bitkilerin büyümeleri, içerdikleri kükürt konsantrasyonu ile ilişkilendirilebilir (Gollakota vd. 2018). Bitkilerin yeterli büyümesi için gerekli ortalama kükürt konsantrasyonu kuru maddenin % 0,1'i kadardır (Elbersen vd. 2017). Biyokütlelerin çoğunluğu düşük kükürt (< % 0,5) içeriğine sahip olup çevrimler sonrasında oluşan gazdaki düşük kükürt içeriği biyokütlelerin birçok uygulamada kullanımını mümkün kılmaktadır. Bazı katalizörler, kükürte hassas olmaları nedeniyle aktivitesini kaybedebilmektedir. Çevrimler sonucunda oluşan gazdaki SO₂'in yaş tuzaklar ile giderilmesi mümkündür. Kükürtdioksit (SO₂) ve hidrojen sülfür (H₂S), çıkış gazlarındaki en yaygın sülfür içerikleridir (Kumar vd. 2009).

2.4.1.4 Azot (N)

Bitkilerin en temel besin maddesi olan azot (N), çoğunlukla proteinlerde bulunmaktadır. Bitkilerin yeterli büyümesi için gerekli ortalama azot konsantrasyonu kuru maddenin % 1,5'i kadardır. Odunsu biyokütlelerde azot içeriği genellikle % 0,2 olup çoğu dokuda azot içeriği % 5'e kadar olabilmektedir (Elbersen vd. 2017). Azot, yanma esnasında oksitlenmediği için ısı değere katkısı bulunmamaktadır (Gollakota vd. 2018).

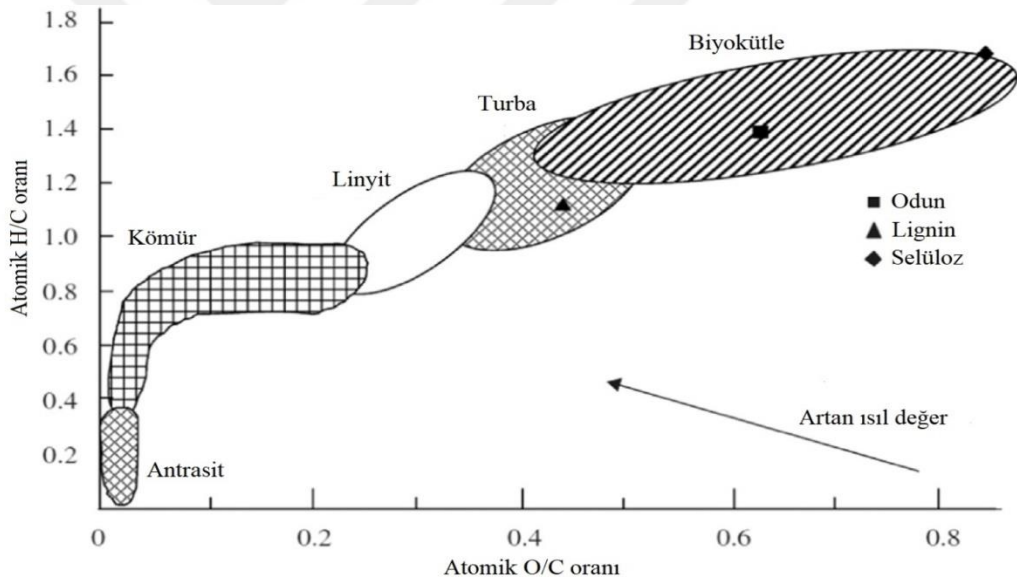
2.4.1.5 Oksijen (O)

Biyokütlenin oksijen (O) içeriği biyo-yagların ısıl değerini kontrol etmektedir (Gollakota vd. 2018). Biyokütlenin yüksek oksijen içeriği, enerji yoğunluğunu azaltmaktadır (Kumar vd. 2009). Oksijen içeren karmaşık fenolik bileşiklerin, ısıl değerinin artırılması için parçalanması oldukça karmaşık bir süreçtir. İçeriği doğrudan ölçülemeyen oksijenin konsantrasyonu, diğer elementlerin konsantrasyonlarının (C, H, N, S) toplamdan çıkarılması ile tahmin edilmektedir (Gollakota vd. 2018).

Hidrokarbonların üretimi için karbonhidrat yapısındaki oksijenin giderilmesi gerekmektedir. CO_2 ve H_2O formlarında oksijenin giderilmesi mümkündür. Sentez gazının üretildiği termokimyasal çevrim ile karbonhidratlı yapıdan oksijen giderilerek CO ve CH_4 üretilmektedir (Kumar vd. 2009).

2.4.1.6 Atomik oran

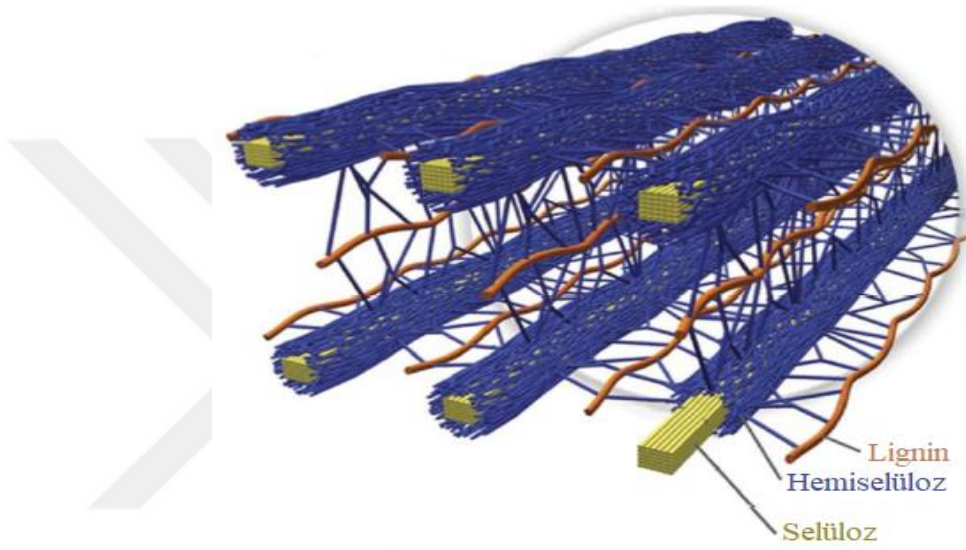
Atomik H/C oranı ve atomik O/C oranı Van Krevelen diyagramı ile sınıflandırılabilir (Şekil 2.7). Atomik H/C ve O/C oranlarının yüksek olduğu değerler biyokütleyi, düşük olduğu değerler antrasiti temsil etmektedir. Bu değerler arasında ise kömür, linyit ve turba yer almaktadır. Atomik O/C oranının yüksek olduğu değerlerdeki biyokütle, daha az ısı değere sahiptir (La Villetta vd. 2017).



Şekil 2.7 Van Krevelen diyagramı (La Villetta vd. 2017)

2.4.2 Lignoselülozik bileşim

Lignoselüloz, temel olarak karbonhidrat, lipid ve proteinden; lignoselülozik biyokütle ise % 75'e kadar karbonhidratlardan oluşmaktadır. Bu karbonhidratlar; başlıca selüloz (% 38-50), hemiselüloz (% 23-32) ve lignin (% 15-25) içermektedir (Şekil 2.8) (Motta vd. 2018). Selüloz, hemiselüloz ve ligninin gazlaştırma esnasında farklı bozunma özellikleri vardır.



Şekil 2.8 Selüloz, hemiselüloz ve lignin gösterimi (Motta vd. 2018)

Biyokimyasal çevrimler için biyokütlenin yüksek selüloz ve hemiselüloz içeriğine sahip olması tercih edilmektedir (Elbersen vd. 2017). Biyokütleler bunlara ek olarak yağ, mum, alkaloit, protein, fenolik, basit şeker, pektin, müsilaaj, zambk, reçine, terpen, nişasta, glikozit, saponin ve uçucu yağ gibi ekstraktlar içermektedir. Polar ve apolar çözücü ekstraksiyonu ile bu bileşenlerin bir kısmı biyokütleden uzaklaştırılabilir (Nachenius vd. 2013). Bazı biyokütlelerin lignoselülozik bileşimi Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Bazı biyokütlelerin lignoselülozik bileşimi (Ren vd. 2019)

Lignoselülozik Bileşim	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)	Diğer (%)
Yumuşak kereste	41	24	28	7
Sert kereste	39	35	20	7
Buğday samanı	40	28	17	15
Pirinç samanı	30	25	12	33
Küspe	38	39	20	3
Meşe ağacı	35	19	28	-
Çam ağacı	42	18	25	-
Huş ağacı	35	25	19	-
Ladin ağacı	41	21	28	-
Ayçiçeği çekirdeği kabuğu	27	18	27	-
Hindistan cevizi kabuğu	24	25	35	-
Badem kabuğu	25	27	27	-
Kümes çöpü	27	18	11	20
Yaprak döken bitki	42	25	22	12
İğne yapraklı bitki	42	26	30	2
Söğüt bitkisi	50	19	25	6
Karaçam bitkisi	26	27	35	12

2.4.2.1 Selüloz

Lignoselülozun ana bileşini olan selüloz; β -(1-4) glikosidik bağlarla anhidrit glikoz gruplarından oluşan organik bir polimerdir. Çözücülerin çoğunda çözünmeyip asit ve enzimatik hidrolizlere duyarlı değildir. Selüloz, Van der Waals etkileşimleri ve hidrojen bağlarının hidroksil gruplara bağlanması ile kristal yapılı molekül oluşturur (Motta vd. 2018). Selülozun kimyasal formülü, uzun zincirli polisakkarit olan $(C_6H_{10}O_5)_n$ olarak gösterilir. Selüloz, ortam sıcaklığında polar olmayıp sıcaklık artışı ile çözünme eğilimine girer (Gollakota vd. 2018).

Biyokütlenin en bol bulunan bileşeni olan selüloz, bitkilerin koruyucu duvarlarında bulunur. Sert ve suda çözünmeyen yapısı ile bitkinin gövde, sap, odunsu vb. kısımlarına bu özellikleri kazandırır. Sahip olduğu düzenli yapısıyla paralel olarak hizalandığında hidrojen bağları ile yarı kristal özelliği gösterir. 275-350 °C sıcaklık aralığında termal bozunmaya uğrar (Nachenius vd. 2013).

2.4.2.2 Hemiselüloz

Hemiselüloz, selülozun aksine glikozdan ziyade diğer polisakkaritleri içerir ve yapıları daha kısa ve az dallıdır. Suda kısmen çözünürler. Hemiselüloz mükülleri, selüloz mükülleri kovalent bağ ile bağlanarak selülozik liflerini bir arada tutar (Motta vd. 2018). Polimer olarak pentoz ve heksoz içeren amorf yapıdadır. Hemiselüloz, selüloza kıyasla daha zayıf yapıda olup müküller arası hidrojen bağlarına daha az dirençlidir (Gollakota vd. 2018). Selüloz, sıralı lineer ve kristal yapıya sahip iken hemiselüloz daha amorf yapıdadır (Mallick vd. 2020). Hemiselüloz, lignin ve selüloza göre daha az kararlı olması nedeniyle nispeten düşük sıcaklıklarda (150-350 °C) gerçekleşen dehidrasyon, deasetilizasyon ve depolimerizasyon tepkimeleri ile bozunmaya başlar. Hemiselüloz, torrefikasyonun gerçekleştiği düşük sıcaklıklarda biyokütlenin toplam dönüşümünde önemli ölçüde rol oynar (Nachenius vd. 2013).

2.4.2.3 Lignin

Lignin, üç boyutlu yüksek molar kütleli makromolekül olup p-hidroksifenil gibi aromatik monomer birimlerinden oluşan karmaşık yapıya sahiptir. Hidrofobik özelliği ile biyokütle mekanik dayanım, su basıncı direnci ve su geçirmezlik fonksiyonları kazandırmaktadır (Motta vd. 2018). Lignin içeriğinin fazlalaşması lignoselülozun biyokimyasal dönüşümlerde kullanılmasını zorlaştırmaktadır (Elbersen vd. 2017). Biyokütlenin lignin içeriği arttıkça bozunması yavaşlayıp gazlaştırma daha yüksek sıcaklıklarda ve düşük gaz verimi ile gerçekleşmektedir (Situmorang vd. 2020).

Lignin; p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkol olarak adlandırılan üç temel birimden oluşmaktadır (Mallick vd. 2020). Lignin, fenil-propanın hidroksil ve etoksi grupları ile eter bağlarıyla bağlandığı aromatik bileşik ve doğal bir polimerdir. Amorf yapısı nedeniyle hemiselüloza benzer morfolojik karakteristikte olup selüloza benzer şekilde daha az çözünürlüktedir. Bozunma hızının düşük olması nedeniyle biyolojik bozunmaya karşı dirençlidir. Selüloz ve hemiselüloza kıyasla daha fazla ısı değer sağladığından en değerli fenol bileşik olarak kabul edilir (Gollakota vd. 2018). 250-900 °C sıcaklık aralığında termal bozunmaya uğrayıp bozunma hızı, selüloz ve hemiselüloza

göre yavaştır. Lignin pirolizi diğer iki ana bileşene kıyasla çar oluşum verimini daha fazla artırır (Nachenius vd. 2013). Biyokütledeki lignin içeriğinin fazlalığı H₂ üretimini de etkilemektedir (Song vd. 2022).

2.4.2.4 Lipit/Yağ

Yağlar, genellikle apolar bileşikler olup alifatik bileşiklerle benzer özelliktedir. Normal sıcaklıklarda genellikle çözücülerde çözünmezler. Sıcaklık değişimi ile kademeli olarak polar yapıya geçme eğilimdedirler. Çözücünün dielektrik sabiti, karışabilme özelliği ile doğrudan ilişkilidir. Karışabilme özelliğinin artması ile biyo-dizel üretiminin önemli bir yan ürünü olan gliserin meydana gelir (Gollakota vd. 2018).

2.4.2.5 Protein/Amino asit

Biyokütlelerin önemli bir bileşeni olan protein, amino asit polimerlerine indirgenen peptit zincirlerinden oluşur. Heterojen ve karmaşık yapıları nedeniyle amino asitlerin bozunması oldukça zordur. Bozunma tepkimeleri sonrasında; başlıca hidrokarbon, amin, aldehit, karboksilik asit, asetik asit, propiyonik asit, n-bütirik asit ve izo-bütirik asit oluşur (Gollakota vd. 2018).

2.4.3 Nem içeriği

Bağlı su, hidrojen bağları ile selüloz ve hemiselüloz moleküllerinin hidroksil gruplarına adsorbe edilir. Nem oranı, genellikle % 30 olan lif doyma noktasını geçerse bağlanmamış sıvı, su olarak ortaya çıkar (Nachenius vd. 2013). Biyokütlenin yüksek nem içermesi durumunda çevrimler öncesinde istenilen seviyeye getirilmesi için kurutma yapılması gereklidir. Kurutma için genellikle silolu, bant konveyörlü ve döner kurutucular kullanılmaktadır. Kurutma işlemi aynı zamanda enerji tüketimine neden olduğundan çevrim verimini azaltmaktadır. Nem içeriği % 10'dan az olan biyokütlelerde kurutmaya ihtiyaç duyulmayabilmektedir (Kumar vd. 2009). 1 kilogram nemin buharlaşması için yaklaşık 2.300 kJ enerji gereklidir. Kurutma için gerekli

enerjinin prosesler esnasında ısıdan veya diğer yenilenebilir kaynaklardan sağlanması mümkündür. Yüksek nem, enerji içeriğini azaltmaktadır. Nem ve oksidantlarda yer alan hidrojen ve oksijen elementleri, gazlaştırma sonucunda H₂, CH₄ ve CO üretimi için tepkime vermektedir (Widjaya vd. 2018).

2.4.4 Kül içeriği

Kısa analiz ile tayin edilen kül miktarı biyokütlenin içerdiği alkali metal, ağır metal ve klor gibi inorganik maddeleri ifade etmektedir. Biyokütlenin sahip olduğu inorganik madde çeşidi biyokütlenin türüne göre değişmektedir. Otsu biyokütlelerde, odunsu biyokütlelere kıyasla daha fazla alkali metal bulunmaktadır. Alkali ve toprak alkali metaller, piroliz esnasında çar ve gaz oluşumuna katkı sağlayan katalitik etkiye sahiptir. Biyokütle içerisindeki mineral miktarının azaltılması ile biyo-yağ ürünlerinin ısı değeri artmakta, bozunma ilk sıcaklığı azalmakta ve piroliz sonrası dönüşüm artmaktadır. İnorganik maddeler, piroliz sonrasında katı çar içerisinde yoğunlaşır. Bu durum, çevrim proseslerinde çar kullanımını zorlaştırmaktadır. Çevrimlerde, klor ve alkali metal içeriğine bağlı olarak kül kaynaklı yaşanan sorunlar başlıca artan cüruf, kirlenme ve korozyondur (Nachenius vd. 2013). Biyokütlenin külünde bulunan alkali ve toprak alkali metal oksitler, kömür çarının gazlaşmasını artırarak yüksek verimde gaz elde edilebilmektedir (Mallick vd. 2020). Yüksek kül miktarı, biyokütlenin net ısıl değerini azaltmaktadır (Elbersen vd. 2017).

2.4.5 Yığın yoğunluğu

Biyokütlenin; depolama, nakliye ve elleçleme masrafları, düşük enerji yoğunluğu gibi dezavantajları bulunmaktadır. Biyokütlenin değerlendirilmesindeki engelden biri de yığın yoğunluğuna bağlı uygun olmayan formudur. Biyokütlenin çoğu formunun enerji yoğunluğu fosil yakıtlardan daha düşüktür (Baruah ve Baruah 2014). Odunsu olmayan biyokütleler genellikle düşük yoğunluğa ve yakıt kalitesine sahiptir (Widjaya vd. 2018).

Bu dezavantajların üstesinden gelmek için torrefikasyon, peletleme ve biyolojik uygulamalar ile biyokütle kalitesi artırılabilir (He vd. 2019). Besleme stoğu yoğunluğunun iyileştirilmesi için biyokütlenin; peletlenmesi, briketlenmesi ve sonrasında bağlayıcı ajanlar ve katalizör ilavesi ile kalitesi artabilmektedir (Widjaya vd. 2018). Torrefikasyon, düşük sıcaklıkta gerçekleşen ısıl dönüşüm olarak tanımlanmakta olup bu yöntemle biyokütlenin yakıt özelliği iyileştirilebilmektedir. Torrefikasyon sonucunda, ham biyokütleyle göre daha fazla enerji yoğunluğuna sahip yakıt elde edilmekte olup depolama ve nakliyyede kolaylık da sağlanmaktadır (He vd. 2019). Torrefikasyon işlemi kurutmadan farklı olarak, 200-300 °C sıcaklığında ve oksijensiz olarak gerçekleşmektedir. Nem içeriğinin azalmasına ek olarak gerçekleşen kimyasal tepkimelerle biyokütlenin yakıt özellikleri değişir. Hidroksil grupların kaybolması ile yakıt daha hidrofobik yapıya ulaşır (Motta vd. 2018). Torrefikasyon, katı biyokütlelerin sıvı ya da gaz yakıtlara dönüştürülmesi, verimliliğin artırılması için kullanılan etkin yöntemlerden biridir (Baruah ve Baruah 2014). Torrefikasyon sonucunda oluşan kömür benzeri katı biyoyakıt, elektrik ve ısı üretiminde kömür yerine kullanılabilir. Torrefikasyon yöntemi, odunsu biyokütleler için ticari olarak uygulanmaktadır. Torrefikasyon işleminde biyokütlenin kullanımı, katran oluşumunu azaltmaktadır (Cabuk vd. 2020). Optimum torrefikasyon şartlarının araştırılmasına yönelik çalışmalar mevcut olup filotu örneğinde gazlaştırma için optimum torrefikasyon sıcaklığının 250 °C olduğu sonucuna varılmıştır (Xue vd. 2014). 250 °C üzerinde torrefikasyona tabi tutulmuş ayçekirdeği kekinin karakteristiği linyite benzemektedir (Cabuk vd. 2020).

2.4.6 Enerji içeriği

Biyokütlenin enerji içerişi net kalorifik (alt ısıl değer, LHV) ve brüt kalorifik (üst ısıl değer, HHV) değerler olarak tanımlanmaktadır. Net kalorifik değeri, suyun yoğunlaşma ısısını içermediğinden üst ısıl değer, alt ısıl değerden her zaman daha fazladır. Biyokütlenin enerji içeriği genelde kuru temelde net kalorifik değere bağlıdır. Biyokütlenin enerji içeriğini; selüloz, hemiselüloz ve nişastadan daha fazla enerji içeriğine sahip olan lignin ve yağ içeriği etkilemektedir. Üst ısıl değer, biyokütle örneğinin kalorimetre bombasında oksijen ile yakılması sonrasında kalorimetrenin sıcaklık artışından ve etkin ısı kapasitesinden hesaplanır. Bu hesaplamada tutuşma

enerjisi; yakıtların yanması, nitrik asit oluşumu gibi yan tepkimeler ve sulu sülfürik asit ile gaz halindeki kükürtdioksit (SO₂) arasındaki enerji dikkate alınmaktadır (Elbersen vd. 2017). Bazı biyokütlelerin kısa analizi ve ısı değerleri Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3 Bazı biyokütlelerin kısa analizi ve ısı değerleri (Widjaya vd. 2018)

Kısa Analiz	Sabit Karbon (%)	Uçucu Madde (%)	Nem (%)	Kül (%)	Üst Isıl Değer (MJ/kg)	Yoğunluk (kg/m ³)
Pamuk tarağı atığı	20,80	68,70	11,80	10,50	16,60	390
Şeker kamışı küspesi	31,00	65,00	9,40	3,60	18,90	68
Palmye meyvesi	8,79	82,58	5,18	3,45	17,02	1.422
Dallı darı	16,80	76,90	6,00	6,30	19,60	115
Sığır gübresi	11,15	59,05	13,80	29,80	15,93	-
Pirinç atığı	17,25	69,33	-	13,42	16,28	75
Mısır koçanı	18,54	80,11	-	1,36	18,77	282
Pirinç kabuğu	16,67	65,47	-	17,86	16,14	70-145
Talaş	16,27	82,45	-	1,28	20,47	210
Fındık kabuğu	23,68	75,92	-	0,40	21,01	680
Hindistan cevizi kabuğu	21,38	77,82	-	0,80	20,80	-
Sekoya	19,92	79,72	-	0,36	20,72	481

2.5 Ömrünü Tamamlamış Pamuk İçeriği Zengin Banknotların Biyokütle Olarak Kullanılabilirliği

Banknotları tanımlamak için genellikle kağıt para ifadesi kullanılmaktadır. Çoğu ülkede banknotlar merkez bankaları tarafından tedavüle verilirken, banknotların doğrudan devletler tarafından çıkarıldığı istisnalar da bulunmaktadır (Anonymous 2022c).

Para; banknot (kağıt para) ve metal para (madeni ufaklık) ödeme araçlarını kapsamakta olup Türk Dil Kurumuna göre “Devletçe bastırılan, üzerinde değeri yazılı kâğıt veya metalden ödeme aracı, nakit” anlamına gelmektedir. Çeşitli kaynaklarda ise paranın tanımında değişim aracı, hesap birimi ve tasarruf aracı işlevleri ön plana çıkmaktadır (Güler 2018).

Banknot üretimi; en eski ve karmaşık küresel endüstriler arasında yer almaktadır. Banknotların tasarımları ülkeden ülkeye değişmesine rağmen tipik banknotların

bileşenleri dünya genelinde neredeyse aynı olup banknot üretim süreçleri birbirlerine oldukça benzerdir (Yousef vd. 2019).

Banknot kağıdı üretimde kullanılan ham madde asırlardır çeşitlilik göstermiş olup Çin’de ortaya çıkan ve bilinen ilk kağıt paraların baskıları dut ağacı kabuğuna yapılmıştır. Günümüzde ise, banknotların yıpranmadan uzun süre dolaşımında kalması amacıyla banknotların baskı malzemesi (substratlar) olarak pamuk veya polimer ham maddeler kullanılmaktadır. Pamuk temelli substratlar; pamuk, keten veya bunların karışımından üretilmektedir (Anonymous 2022c). Dünya genelinde üretilen banknotların yaklaşık % 96’sının baskısında pamuk temelli substratlar, kalan kısım için ise polimer substratlar kullanılmaktadır (Anonymous 2022a). Banknot üretimi, pamuk, tel, folyo ve mürekkep olmak üzere temel olarak dört ana ürünü; kağıt üretimi ve baskısı olmak üzere iki ana prosesi içermektedir. Genel olarak folyo; polyester, reçine ve alüminyum, tel ise polyester ve alüminyum içermektedir (Hanegraaf vd. 2019).

Banknot baskı süreci; temel olarak ofset, intaglio (tifdruk) ve yüksek baskı (seri numara) olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır. İlk banknotlarda sınırlı sayıda renk kullanılırken günümüzde farklı renkli mürekkeplerin baskıları neticesinde çok renkli banknotlar üretilmektedir (Anonymous 2022c). İntaglio baskı mürekkepleri, banknot baskılarında yaygın olarak kullanılmakta olup bu mürekkepler metalik pigmentler ve organik bileşenler (mürekkep taşıyıcısı) olmak üzere iki temel bölümden oluşmaktadır (Kyrychok vd. 2014). İntaglio baskısı için kullanılan mürekkepler; pigment, bağlayıcı, çözücü, kurutucuya ek olarak silika ve kalsiyum karbonat gibi dolgu maddeleri içermektedir (Dickens 1985). Banknotlarda yer alan intaglio mürekkeplerinde, farklı Si/Al oranlarında sentezlenebilen zeolitlerdeki elementlerin birçoğu bulunmakta olup bu mürekkepler termokimyasal işlemlerde ürün veriminin artırılması için kullanılan katalizörlere benzer yapıdadırlar (Yousef vd. 2020). Katalizörler, gazlaştırmada ürün veriminin artırılmasında önemli rol oynamaktadır. Nikelin genellikle tepkime hızını artırmak için aktif çekirdek olarak kullanılması ile yüksek gaz verimi sağlanabilmektedir (Chai vd. 2020).

Banknotlar ayrıca; Cl, Ti, Zn, Cu, Fe, K, Sr, Mn, Zr, Cr, S, Ca, Fe, Y, Zr, Pb, Ba, Co, Ni, Mg, Al, Si elementlerini de içerebilmektedir (Yousef vd. 2020, Yousef vd. 2021, Appoloni ve Melquiades 2014, Zamallo vd. 2018, Novais Rodrigues vd. 2019, Król vd. 2020).

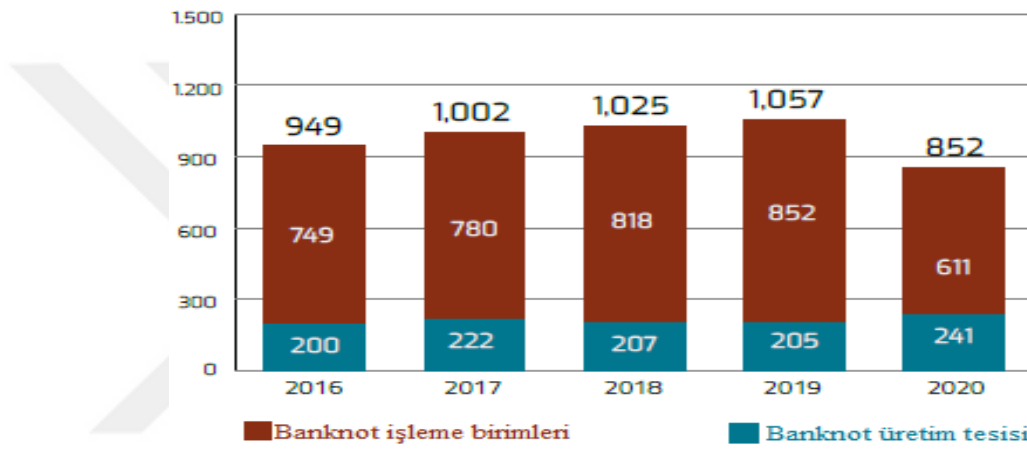
Dünya genelinde yılda yaklaşık 175 milyar adet banknot üretilmekte olup bazı ülkelerde dijital ödeme sistemlerinin yaygınlaşmasına rağmen artan nüfus, enflasyon gibi makro-ekonomik faktörler nedeniyle banknot talebinin ilerleyen yıllarda da güçlü bir şekilde devam edeceği tahmin edilmektedir (Anonymous 2022a). Dünya genelinde en çok işlem gören para birimleri, Amerikan Doları (USD) ve Euro (EUR)'dur. 2010 yılı sonunda, 29,5 milyar adet Amerikan Doları (USD) banknotu dolaşımda bulunur iken bu miktar 2022 yılı sonunda % 83 artış ile 54,1 milyar olmuştur (Anonymous 2022d). Benzer şekilde; 2010 yılı sonunda, 14,2 milyar adet Euro banknotu dolaşımda bulunur iken bu miktar 2022 yılı sonunda % 107 artış ile 29,5 milyar olmuştur (Anonymous 2023b).

Merkez bankaları rutin olarak otomatik inceleme sistemleri ile banknotların dolaşıma tekrar verilmesinin uygunluğunu kontrol etmektedir. Uygunluk sensörleri, optik görüntüleme analizi ile banknotlarda yer alan yırtık, yapışkan, karalama, kirlenme gibi deformasyonları tespit etmektedir. Bu incelemede banknotların dolaşıma tekrar verilmesinin uygun bulunmamasının ana sebebini ise kirlenme oluşturmaktadır. Geçmiş dönemlerde yapılan çalışmalar kirlenmenin ana kaynağının insan sebumunun banknot yüzeyine transfer olması ve sonrasında gerçekleşen oksidasyon ile sarımsı yüzeyin oluşması olduğunu göstermiştir. Dünya genelinde inceleme sistemlerinde incelenen banknotların % 60-80'i kirlilik nedeniyle uygun bulunmamaktadır. Bu banknotlar, bıçaklı sistemler ile kırpıntı haline getirilerek yenileri ile değiştirilmektedir (Lawandy ve Smuk 2013).

Banknotların dolaşım performansını; iklim, nem, sıcaklık, banknot değeri ve kullanım alışkanlıkları gibi faktörler de etkilemektedir. Bu nedenle, banknotların dolaşım ömürleri farklılık göstermektedir. Dünya genelinde uygun olmadığı için kırpıntı haline getirilen yaklaşık 150.000 ton banknot her yıl bertaraf edilmektedir (Lawandy ve Smuk 2013). Meksika Merkez Bankası yıllık olarak yaklaşık 1,3 milyar banknot üretmekte

olup 2013 yılı verilerine göre pamuk temelli banknotların kullanım ömrü 2,6 yıldır. (Luján-Ornelas vd. 2018).

2022 yılında, 4,7 milyar İngiliz Sterlini (GBP) banknotu dolaşımda iken 2022/23 periyodunda 445 milyon adet İngiliz Sterlini banknotu imha edilmiştir (Anonymous 2023c). İtalya Merkez Bankasının oluşturduğu ömrünü tamamlamış banknot atığı miktarı ise 2019 ve 2020 yıllarında sırasıyla 852 ve 611 tondur (Şekil 2.9) (Anonymous 2021b).



Şekil 2.9 İtalya Merkez Bankasının yıllık banknot atığı (ton) (Anonymous 2021b)

ABD’de 7-11 milyar adet banknot her yıl yenisi ile değiştirilmektedir. Üretilen her banknotun eskisi ile değiştirildiği ve banknot ağırlığının 1 gram olduğu varsayılmaktadır (Lawandy ve Smuk 2013). Dünya genelinde yaklaşık 175 milyar/yıl banknot üretildiği dikkate alındığında her yıl yaklaşık 175.000 ton ömrünü tamamlamış banknot atığı bertaraf edilmektedir. Bu miktara, banknotların üretimi esnasında meydana gelen fireler dahil değildir.

2015 yılında, Hollanda Banknot Matbaasında banknotların üretimi esnasındaki fire % 7,5 olarak gerçekleşmiştir (Hanegraaf vd. 2019). Banknot üretimindeki fire oranının genel olarak % 7,5 olduğu varsayıldığında, dünya genelindeki ömrünü tamamlamış banknot ve üretim atığı banknot miktarı toplamının yıllık 185.000 tonu geçtiği hesaplanmaktadır.

Söz konusu atık miktarının büyüklüğü dikkate alındığında, çeşitli merkez bankaları ISO 14040/44:2006 standardı doğrultusunda banknot üretimini ve bertarafını içeren Yaşam Döngüsü Analizleri gerçekleştirmektedir (Anonim 2006). Bu analizlerde ömrünü tamamlamış banknotların bertarafının çevresel etkileri araştırılmaktadır. Ömrünü tamamlamış banknotlar çoğunlukla yakma ve atık saha doldurma yoluyla bertaraf edilmektedir (Hanegraaf vd. 2019, Luján-Ornelas vd. 2018, Anonymous 2021b, Anonymous 2022e, Marincovic vd. 2011, Shonfield 2013).

Atık banknotların geri kazanımlarına ve alternatif bertaraf yöntemlerine yönelik çeşitli ülkeler uzun yıllardır birçok çalışmada bulunmuştur. Ömrünü tamamlamış banknotların daha etkin şekilde ekonomiye kazandırılmasına yönelik çalışmalar devam etmektedir. İngiltere’de kırpıntı banknotlar 2011 yılından itibaren enerji kazanımı amacıyla yakılmakta veya toprak ıslah edici olarak tarımda kullanılmaktadır (Anonymous 2023d). Hindistan’da atık banknotlar kontrplak üretiminde kullanılmaktadır (Anonymous 2016). Rusya’da atık banknotlar katı atık saha doldurması ile bertaraf edilmektedir (Anonymous 2010). Ham maddesi polipropilen (PP) olan ömrünü tamamlamış polimer banknotlar ise, farklı polimer ürünlere geri dönüştürülebilmektedir (Shonfield, 2013).

2022 yılından itibaren Euro banknotların atık saha doldurma yoluyla bertaraf edilmesine son verilmiş olup sonraki dönemde bu atıkların enerji geri kazanımı yöntemiyle kullanılması beklenmektedir (Anonymous 2021b). Kırpıntı banknotların temel olarak; atık saha doldurma, yakma, çimento/seramik endüstrisinde yakıt, çelik endüstrisinde soğutucu ve gübre olarak kullanım alanları bulunmaktadır (Anonymous 2019b).

Pamuk temelli kağıda baskısı yapılan ömrünü tamamlamış banknotlar, toplam ağırlığının yaklaşık % 85’i oranında pamuk içermektedir (Hanegraaf vd. 2019). Özellikli kağıtların üretiminde kullanılan pamuk linteri ise yüksek oranda selüloz (% 87,5±1,2 holoselüloz ve % 5,9 lignin) içermektedir (Bezerra vd. 2017).

Ömrünü tamamlamış pamuk banknotlara özel bir atık sınıfı bulunmamaktadır (Yousef vd. 2020). Yapıları; birçok tekstil ürününe ve kağıda benzer olduğundan selüloz açısından zengin atık olarak tanımlanabilmektedir (Yousef vd. 2019). Pamuk temelli banknotlar, pamuk içeriği zengin olduğundan pamuk temelli atık veya lignoselülozik biyokütle olarak sınıflandırılabilir (Michelin vd. 2015).

2.6 Biyokütle Çevrim Teknolojileri

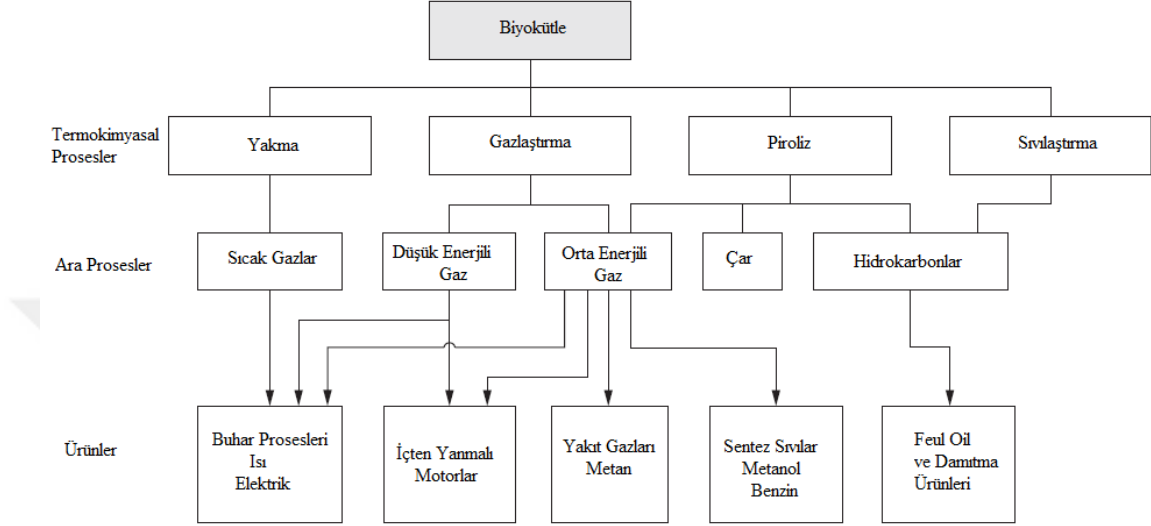
Biyokütle kaynakları birbirinden farklı özelliklere sahip olmakla birlikte biyokütlelere farklı çevrim yöntemleri uygulanabilmektedir. Çevrim teknolojileri genel olarak biyokimyasal ve termokimyasal dönüşüm süreçleri olmak üzere iki farklı grupta incelenmektedir.

Biyokimyasal ve/veya termokimyasal prosesler ile biyokütle veya organik katı atıktan enerji elde edilebilmektedir. Fermantasyon gibi biyokimyasal proseslerde biyokütle, yaşayan organizmaların sindirim aktiviteleri ile biyoyakıtlara dönüşmektedir. Termokimyasal proseste ise biyokütle ısı ve basınç etkisi ile biyoyakıt, gaz ve kimyasallara dönüşmektedir (Safarian vd. 2019).

Biyokimyasal prosesler arasında, “anaerobic çürütme” ile yaş biyokütleden CH_4 (% 50-75), CO_2 (% 20-35) ve eser miktarda hidrojen sülfid içeren biyogaz elde edilmektedir. Biyogaz, içten yanmalı motorlarda yanma ile elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Hayvansal gübre ve endüstriyel atıklar biyogaz üretiminde kullanılan yaygın kaynaklardır. Fermantasyon ve enzimatik proseslerde ise temel ürün alkol olup biyoetanol, benzin ile karıştırıldığında araç yakıtı olarak kullanılmaktadır (Situmorang vd. 2020).

2.6.1 Termokimyasal çevrim yöntemleri

Termokimyasal çevrim süreçleri; yakma, gazlaştırma, piroliz ve sıvılaştırmayı içermektedir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Biyokütle çevrim teknolojileri (Adams vd. 2018)

Farklı biyokütlerin termokimyasal proseslerdeki ürün verimine ilişkin aralıklar örnek olarak Çizelge 2.4’te verilmiştir.

Çizelge 2.4 Farklı biyokütlerden elde edilen ürün verimleri (Nunes 2022)

Proses	Sıcaklık	Sıvı (%)	Katı (%)	Gaz (%)
Torrefikasyon	220 °C < T < 320 °C	0-5	80	20
Yavaş Piroliz	T < 450 °C	30	35	35
Hızlı Piroliz	450 °C < T < 650 °C	75	12	13
Gazlaştırma	T > 750 °C	5	10	85

2.6.1.1 Yakma

Yakma, biyokütlelerden ısı ve elektrik üretiminde yaygın olarak kullanılan yöntemdir (Briones-Hidrovo vd. 2021). Biyokütlenin yüksek oranda hava ile yakılması ile oluşan C, CO₂, su buharı ve NO_x karışımıyla ısı üretilir. Bu bileşenler yanıcı olmadığından buhar türbini ya da Organik Rankine Çevrimi (ORÇ) ile ısının işe çevrilmesi gerekmektedir.

Gazlaştırmada gerçekleşen yanma ile kıyaslandığında, katı atıkların hava ile tam yanmasındaki yüksek yanma sıcaklığı daha fazla NO_x ve diğer emisyonların oluşumuna neden olmaktadır (Kumar vd. 2009). NO_x, dioksinler/furanlar yanma yan ürünleri olup, yanma odası ve çıkış hattındaki kirleticilerin giderilmesi oldukça karmaşık bir süreçtir. Oluşan kirleticilerin birbirine geçişleri nedeniyle kalma süresi, sıcaklık ve hava/yakıt oranı gibi parametrelerin eş zamanlı kontrolü genellikle mümkün olmamaktadır (La Villetta vd. 2017).

En basit ve yaygın termokimyasal yöntem olan doğrudan yakmada, ısı verim düşüktür. Isıl verimin artırılması için geliştirilen gazlaştırma; ısı, elektrik, yakıt üretimi ve kimyasal sentezleri gibi farklı amaçlarla kullanılmaktadır (Situmorang vd. 2020).

2.6.1.2 Piroliz

Karbonlu maddeler; oksijen olmayan ortamda belirli sıcaklıkta ısıtılarak katı çara, buharlara ve yoğunlaşmayan gazla ayrışmaktadır. Yoğunlaşabilir buharlardan biyo-yag olarak adlandırılan sıvı ürün elde edilir (Xu vd. 2018). Biyokütle pirolizinde temel ürün olan biyo-yag, oksijence zengin olup düşük enerjiye içeriğine sahip asidik bir yakıttır (Shafizadeh vd. 2022). Üretilen biyo-yag aşındırıcı olduğundan depolama ve nakliyesi zordur. Biyo-yagın güç motorlarında kullanılabilmesi için rafine edilmesi gerektiğinden düşük maliyetli farklı kullanımlar için uygun değildir (La Villetta vd. 2017).

Farklı ısıtma hızları kullanılarak hızlı, orta ve yavaş piroliz gerçekleştirilmektedir. Biyo-yağlardan değerli kimyasallar üretilebilmekte olup hızlı piroliz, biyokütleden biyo-yağların üretilmesinde kullanılan en yaygın piroliz türüdür (Situmorang vd. 2020).

2.6.1.3 Sıvılaştırma

Sıvılaştırma, biyokütlenin neminin azaltılarak yüksek ısıl değere sahip hidrokarbonların üretildiği prodestir. Depolimerizasyon, bozunma ve yeniden birleşme aşamalarını içermektedir. Kimyasal tepkimeler ile lignoselülozik madde bileşenleri monomerlere dönüşmektedir (Motta vd. 2018).

Hidrotermal sıvılaştırma, kritik altı su ekstraksiyonu ile 250-375 °C sıcaklık ve 180 bara kadar basınçlarda gerçekleşip sonucunda sıvı biyo-yağ, gaz, kömür ve suda çözünür maddeler üretilmektedir. Bu işlem, kurutma gerektirmemesi nedeniyle genellikle nem içeriği yüksek biyoküteller için tercih edilmektedir (Adams vd. 2018, Fortier vd. 2014, Rudra ve Jayathilake 2022).

Hidrotermal sıvılaştırmada çözücü olarak genellikle su kullanılmaktadır. Sıcaklığın artırılması ile suyun dielektrik sabiti azaldığından çözücü olarak asteen, metenol ve etanol yerine sıklıkla su tercih edilmektedir. Sıvılaştırma sonucunda elde edilen petrol türevi biyo-yağın yüksek heteroatom içeriği, düşük H/C oranı ve yüksek kaynama sıcaklığı nedenleriyle biyo-yağın özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir (Shafizadeh vd. 2022).

2.6.2 Gazlaştırma

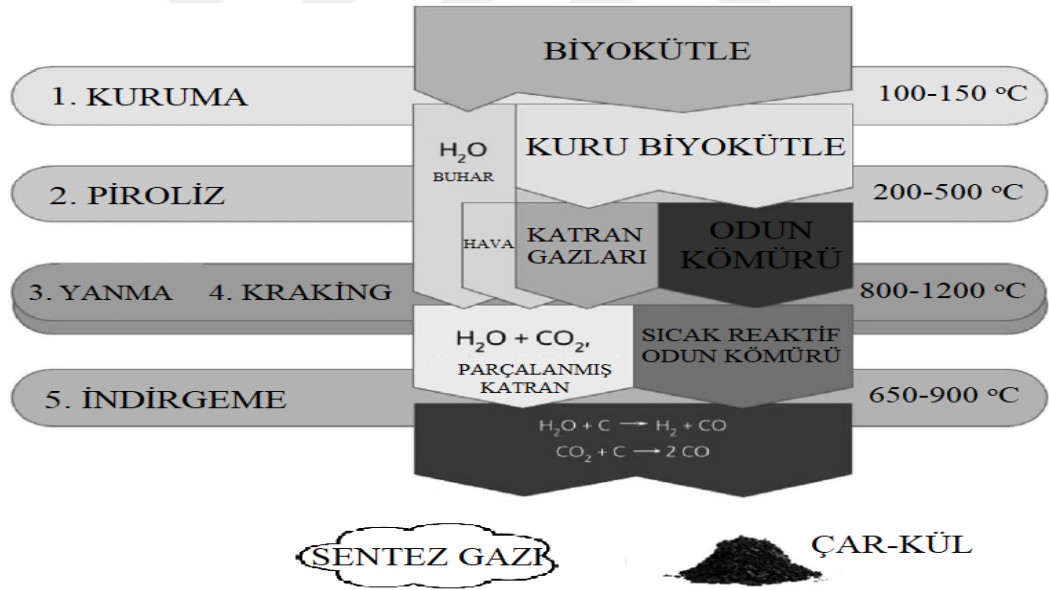
Gazlaştırma ile çeşitli biyoküteller, fermentasyona göre daha ekonomik şekilde dönüştürülebilmektedir (Safarian vd. 2019).

Gazlaştırma; yüksek kalitede yakıt gazı elde edilmesinde biyokütlenin enerjiye dönüştürüldüğü teknolojiler arasında en etkili ve uygun maliyetli yöntemdir. Biyokütle gazlaştırmasında karbon içerikli ham madde 700 °C üzerindeki sıcaklıklarda kısmi

oksidasyona uğratarak H₂, CO, CO₂ ve CH₄ içeren gaz karışımı elde edilmektedir. Biyokütlenin gazlaştırılması ile çevresel yakıt ve kimyasalların önemli kaynağı olan sentez gazı üretilmektedir (George vd. 2019).

Gazlaştırmada korozyon düzeyi, gazların düşük sıcaklığı nedeniyle azdır. Birim alan başına yakıt üretimi yüksektir. Biyokütle, % 85-90 oranında termal verim ile yanabilen sıcak gazlara dönüştürülebilmektedir. Operasyonel zorluğa neden olan parçacıklar, yakmadan farklı olarak önemli bir ısı kaybı olmadan yüksek sıcaklıklarda gaz temizleme ile giderilebilmektedir. Bu teknik, enerji dönüşüm teknolojilerine kolay uyarlanabilmektedir (Briones-Hidrovo vd. 2021).

Gazlaştırma prosesi; kuruma, piroliz, oksidasyon (yanma), kraking ve indirgeme (çar gazlaştırma) aşamalarından oluşmaktadır (Şekil 2.11).

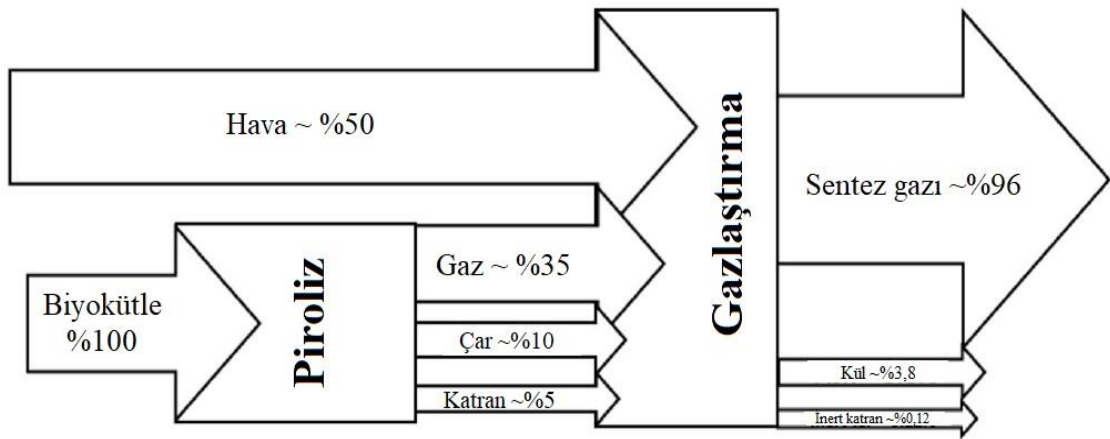


Şekil 2.11 Gazlaştırma prosesi aşamaları (Safarian vd. 2019)

Biyokütlerde başlangıçta % 5-35 aralığında bulunan nem, kuruma sonrasında % 5'in altına düşer. Piroliz aşamasında, biyokütlenin sınırlı oksijen ortamında 200 °C'den 700 °C'ye ısıtılması ile biyokütlerdeki uçucu bileşenler buharlaşır. Uçucu buhar; hidrojen, karbonmonoksit, karbondioksit, metan, katran gazları ve su buharından oluşur. Ağır

organik ve inorganik moleküllerden oluşan katran, siyah renkte ve viskoz yapıdadır. Katran, standart sıcaklık ve basınçta aşındırıcı sıvıdır. Gazlaştırıcıya beslenen oksijen yanıcı maddeler ile tepkimeye girerek CO₂ ve H₂O üretilir. Üretilen CO₂ ve H₂O'nun bir kısmı ise üretilen çar ile etkileşime girerek CO ve H₂'e indirgenir. Biyokütledeki hidrojenin oksidasyonu ile su üretilir. Gazlaştırıcıda gerçekleşen indirgeme tepkimeleri endotermik olup bu tepkimeler için gerekli enerji, çarın ve uçucuların yanmasından sağlanır. Endotermik tepkimeler indirgeme bölgesindeki sıcaklığı azaltır. Gazlaştırıcının aşağı bölgesinde sıcaklığın daha az olması nedeniyle katran, gazlaştırıcının bu bölümlerinde yoğunlaşır. Piroliz ve gazlaştırma aşamalarındaki akışların kütle fraksiyonları Şekil 2.12'de gösterilmiştir (Safarian vd. 2019).

Biyokütle gazlaşmasında ortaya çıkan büyük miktardaki katran, motor ve jeneratöre zarar verebileceğinden operasyonel zorluklara neden olmaktadır (Mallick vd. 2020). Üretilen gazın katrandan ve alkali bileşikler gibi istenilmeyen kirleticilerden temizlenmesi ile yüksek sıcaklık gerekliliğinin getirdiği yüksek maliyet, gazlaştırmanın dezavantajları arasında yer almaktadır (Kumar vd. 2009). Bu nedenle, katranın yüksek verimde bozunması için gazlaştırma ünitesinin ölçeğinin büyütülmesi, verimli ve kolay üretilen katalizörlerin geliştirilmesi, katran kraking mekanizmalarının anlaşılması önem taşımaktadır (Ren vd. 2019).



Şekil 2.12 Kütle akışı için Sankey diyagramı (Safarian vd. 2019)

2.6.3 Gazlaştırma tepkimeleri

Gazlaştırma esnasında eş zamanlı olarak çok sayıda endotermik ve ekzotermik tepkime gerçekleşmektedir (Çizelge 2.5).

Çizelge 2.5 Gazlaştırma tepkimeleri (La Villetta vd. 2017)

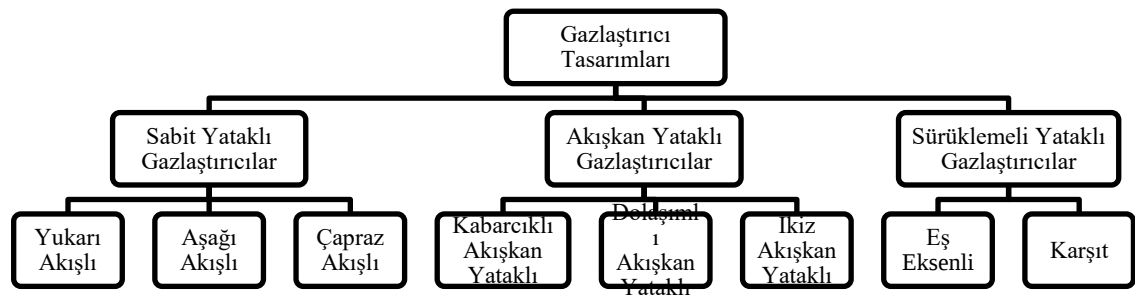
Fiziksel Proses / Kimyasal Formül	Tepkime	Kimyasal Gazlaştırma Prosesi
$\text{Biyokütle}_{\text{yaş}} \rightarrow \text{Biyokütle}_{\text{kuru}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{buhar}}$	R_{nem}	Kuruma
$\text{Biyokütle}_{\text{kuru}} \rightarrow \text{Çar} + \text{Uçucular (Gaz + Katran)}$	R_1	Buharsızlaştırma
$\text{C} + \phi\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2(1-\phi)\text{CO} + (2\phi-1)\text{CO}_2$	(Oksidasyon) R_2	Heterojen Tepkimeler
$\text{C} + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}$	(Boudouard tepkimesi) R_3	
$\text{C} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	(Su-gazı tepkimesi) R_4	
$\text{C} + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4$	(Metanlaşma tepkimesi) R_5	
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	(Su-gazı “Shift” tepkimesi) R_6	Homojen Tepkimeler
$\text{KATRAN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	R_7	
$\text{KATRAN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	(Katran reformasyonu) R_8	
$\text{KATRAN} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$	(Katran krakingi) R_9	
$\text{CH}_4 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	R_{10}	
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	(Su buharı-metan reformasyon tepkimesi) R_{11}	
$\text{CO} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	R_{12}	
$\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	R_{13}	

- Kısmi oksidasyon ile kuruma, buharsızlaştırma (çıkan uçucuların yanması) ve indirgeme tepkimeleri için ısı sağlanır. Gazlaştırıcıya giren yakıt parçacıkları ısınıp nemini kaybeder (R_{nem}) ve buharsızlaştırma tepkimesi gerçekleşir (R_1).
- Buharsızlaştırma tepkimesi (R_1) ile genellikle içeriği CO, CO₂, H₂, CH₄, su buharı ve hafif hidrokarbonlar olan gaz, katran ve çar oluşur. Katran; 400 °C üzerindeki gazlaştırma sıcaklığında buhar, oda sıcaklığında ise sıvı formunda olan geniş aralıktaki organik bileşikleri ifade etmektedir.
- Oksijen; yanıcı uçucular ve çarla homojen ve heterojen oksidasyon tepkimeleri meydana getirir. Uçucuların ve katranın yanması ile gerçekleşen R_7 , R_{10} , R_{12} , R_{13} tepkimeleri sonucunda CO₂ ve H₂O meydana gelir.
- Çarın R_2 tepkimesi ile okside olması sonucunda sıcaklık, oksijen varlığı ve kül içeriğinin fonksiyonu olarak CO ve CO₂ meydana gelir.

- Yanma tepkimesi ile katı malzemenin buharsızlaştırılması, kuruması ve diğer tepkimeler için ısı sağlanır. Gaz fazında katran ve CH_4 , buhar reformasyonuna (R_8 ve R_{11}) uğratarak CO ve H_2 üretilir.
- Katran, yüksek sıcaklıklarda termal krakinge (R_9) uğrar ve CO , CO_2 , H_2 ve CH_4 hafif gazları üretilir.
- Su-gazı tepkimesi (R_6); CO , H_2O , CO_2 ve H_2 konsantrasyonunu etkiler.
- Çar; 600 °C'den yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen karbondioksit (R_3), buhar (R_4) ve hidrojen (R_5) heterojen tepkimeleri ile CO , H_2 ve CH_4 'a dönüşebilir (La Villetta vd. 2017).

2.6.4 Gazlaştırıcı çeşitleri

Gazlaştırıcı; gazlaştırma tepkimelerinin gerçekleştiği reaktör kabıdır (Situmorang vd. 2020). Gazlaştırma prosesi, seçilen biyokütlenin fiziko-kimyasal doğasından ve içeriğinden etkilenir (George vd. 2019). Gazlaştırma reaktörleri; gazlaştırma ajanı (hava, oksijen, buhar), ısı kaynağı (ısının kısmi yanma ile doğrudan sağlandığı veya ısı değiştirici/harici prosesler ile ısının harici kaynaktan sağlandığı), gazlaştırıcı basıncı (atmosferik ya da basınçlı) ve reaktör tasarımı dikkate alınarak sınıflandırılabilir (La Villetta vd. 2017). Temel olarak; sabit yataklı, akışkan yataklı ve sürüklemeli yataklı gazlaştırıcı tasarımları bulunmaktadır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Gazlaştırıcı tasarımları (La Villetta vd. 2017)

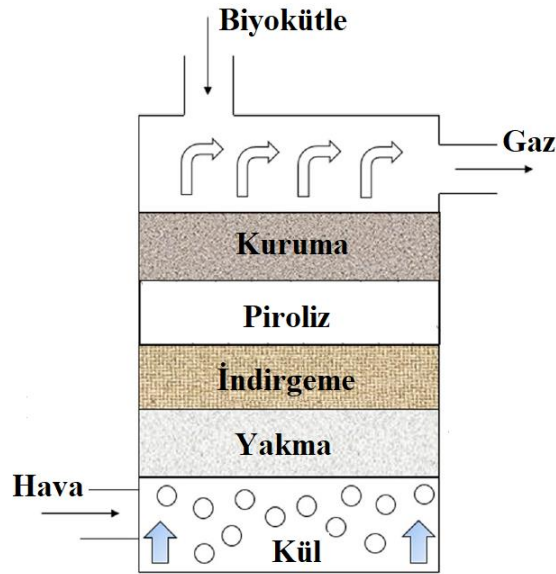
2.6.4.1 Sabit yataklı gazlaştırıcılar

Sabit yataklı gazlaştırıcılar, kolay işletilebilir ve maliyetleri göreceli az olmakla birlikte bu gazlaştırıcıda elde edilen ürünün ısı değeri düşüktür (Cabuk vd. 2019). Gazlaştırıcı tasarımları arasında en basit teknolojili olan sabit yataklı gazlaştırıcılarda yakıt; kurutma, piroliz, gazlaşma ve yanma proseslerinden doğal olarak akar. Gazlaştırma, yakıt miktarı ve oksidan tarafından kontrol edilir. Sabit yataklı gazlaştırıcılar, yakıt parçacıklarının ve gazın yakın temasına izin verir (Widjaya vd. 2018).

Sabit yataklı gazlaştırıcılar, katı yakıt parçacıkları ile dolu olan yataktan gazlaştırma ajanı ile gazın yukarı, aşağı veya reaktör boyunca hareket ettiği gazlaştırıcılardır (Safarian vd. 2019). Sabit yataklı gazlaştırıcılar; yukarı akışlı, aşağı akışlı ve çapraz akışlı gazlaştırıcılar olmak üzere üçe ayrılmaktadır (La Villetta vd. 2017).

2.6.4.1.1 Yukarı akışlı sabit yataklı gazlaştırıcılar

Yukarı akışlı sabit yataklı gazlaştırıcılarda (Şekil 2.14); biyokütle yukarıdan yüklenerek aşağı doğru, gazlaştırma ajanı ise aşağıdan girerek yukarı doğru hareket eder. Gazlaştırıcının tabanında biyokütlenin ateşlendiği ızgara bulunur ve bu bölgede (oksidasyon) sıcaklığın artması sağlanır. Düşük oksijen içeriğine sahip sıcak gaz yukarı hareket ederek ısıyı gazlaştırıcının diğer bölgelerine taşır. Böylece; biyokütle yukarıdan girdikçe kuruma, buharsızlaştırma, gazlaştırma ve oksidasyona uğrar. Yüksek sıcaklıklarda katran dönüşümünü sağlayan katran reformasyonu ve katran krakingi tepkimeleri gerçekleşmediği için çıkıştaki sentez gazının sıcaklığı düşük ve katran içeriği fazladır (La Villetta vd. 2017). Düşük basınç düşüşü ve yüksek termal verime rağmen oluşan katranın, piroliz bölgesinin üstündeki soğuk bölgelere giderek yüksek sıcaklık bölgesine ulaşamamasına bağlı olarak gaza dönüşmemesi nedeniyle yukarı akışlı sabit yataklı gazlaştırıcının kullanımı azdır (Situmorang vd. 2020). Yukarı akışlı gazlaştırıcıların, yüksek alev sıcaklıklarında sentez gazı içerisindeki tozu azaltıcı etkisi de bulunmaktadır (Ren vd. 2019).



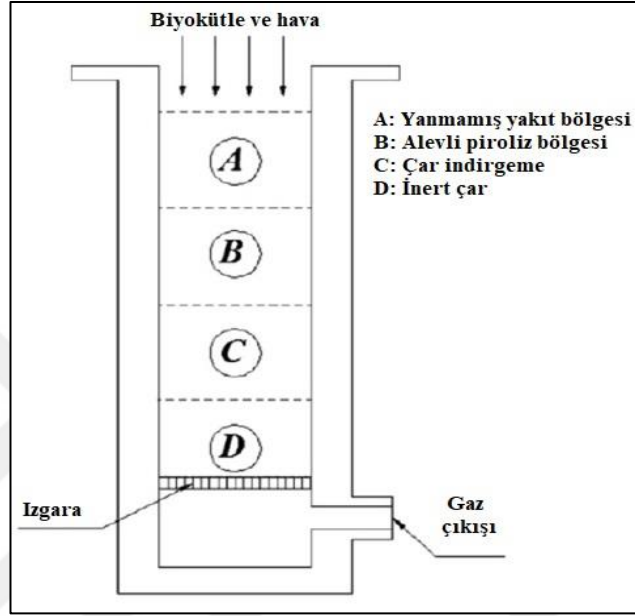
Şekil 2.14 Yukarı akışlı sabit yataklı gazlaştırıcı (Situmorang vd. 2020)

2.6.4.1.2 Aşağı akışlı sabit yataklı gazlaştırıcılar

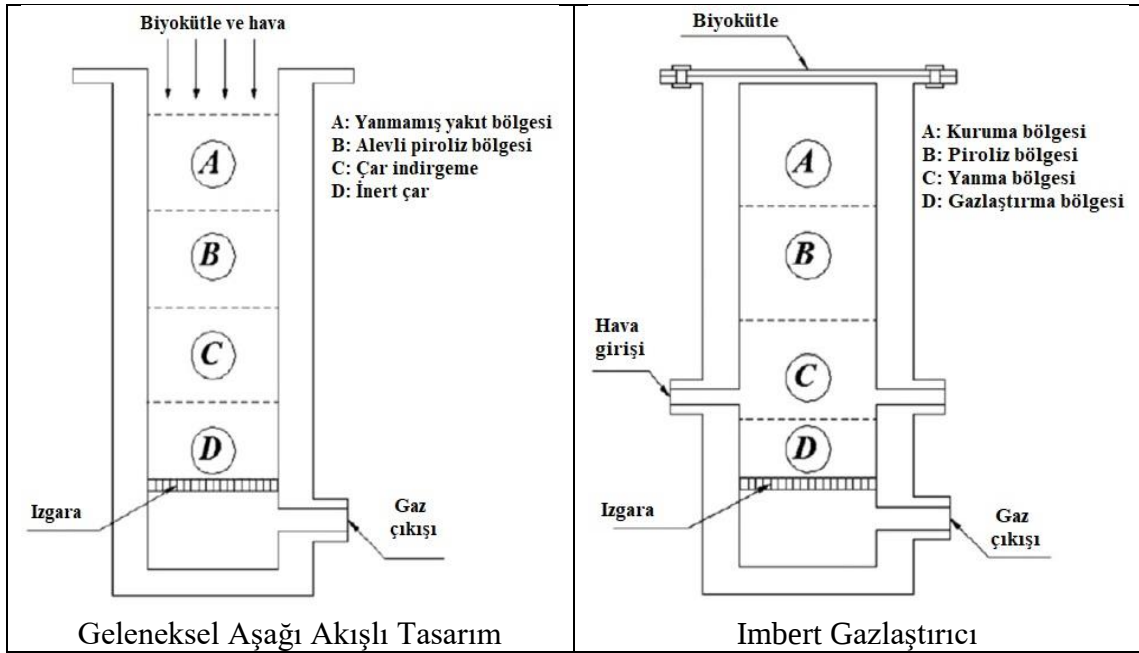
Aşağı akışlı sabit yataklı gazlaştırıcılarda, sıcak ve soğuk bölgeler arasındaki ısı transferinin zayıf olması nedeniyle nem içeriğine hassasiyet daha fazla olup % 30'a kadar nem içeriğine sahip biyoküteller, bu gazlaştırıcılar için uygundur. Yer çekimine bağlı olarak sürüklenme kuvveti ile biyokütle hızlı bir şekilde aşağı aktığı için alıkonma süresi kısadır. Karbon dönüşüm verimi, yukarı akışlı sabit yataklı gazlaştırıcıya göre azdır. 10 kW-1 MW aralığındaki kapasitedeki küçük ölçekli işletmeler için uygundur. Tıkanma ve kanallamanın önüne geçilmesi amacıyla 40-100 mm parçacık boyutundaki biyoküteller için uygundur (Situmorang vd. 2020).

Aşağı akışlı gazlaştırıcılar, üstü açık ve kapalı olarak tasarlanmaktadır. Üstü açık tasarımda (Şekil 2.15), emme ile hava aşağı doğru hareket eder. Sağlanan homojen hava akışı ile termokimyasal dönüşüm artar. Bu sistem, doğası gereği çok dağılımlı olan küçük parçacık boyutuna ve düşük yoğunluğa sahip pirinç kabuğu gibi katı malzemelerin işletilmesinde esnek ve verimlidir. Üstü kapalı tasarım ise düz silindirik reaktörlü geleneksel tasarım ve reaktör çekirdeğinde boğaz olan tasarım (Imbert gazlaştırıcı) (Şekil 2.16) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (La Villetta vd. 2017).

Düşük yoğunluklu biyokütleler; yoğunlaştırma, briketleme, peletleme teknikleri ile ön işleme tabi tutulmaktadır. Biyokütlenin yoğunluğun artmasına rağmen reaktörde düzgün akışın sağlanamadığı durumlar olabilmektedir. Boğaz bölümü bulunmadığından ve akışı düzgünleştirmek için dallanma gerektiğinden, açık tipli gazlaştırıcılar için yoğunlaştırma ön işlemleri önerilmemektedir (Augustine vd. 2021).



Şekil 2.15 Üstü açık aşağı akışlı sabit yataklı gazlaştırıcı (La Villetta vd. 2017)



Şekil 2.16 Üstü kapalı aşağı akışlı sabit yataklı gazlaştırıcı (La Villetta vd. 2017)

Üstü açık ve geleneksel aşağı akışlı sabit yataklı gazlaştırıcılarda, gazlaştırıcı boyunca çap aynı iken Imbert gazlaştırıcıda piroliz ve gazlaştırma bölgelerinde çap farklı olup boğazlı yanma bölgesi mevcuttur. Imbert gazlaştırıcıda hava çok sayıda nozülünden geçerek gazlaştırıcının ortasına yerleşir. Biyokütle, ısıtıldığında kuruyarak ve buharsızlaşarak oksidasyon bölgesinde sınırlı bir alanda tutuşur. Oksidasyon bölgesinden sonra gaz ve biyokütle aşağı doğru hareket ederek oksijen yetersizliğinden yüksek sıcaklıkta gazlaştırma tepkimeleri gerçekleşir. Bu bölgeye genellikle indirgeme bölgesi denir. Boğazda gerçekleşen katran krakingi tepkimesi nedeniyle Imbert gazlaştırıcılarda katran içeriği azdır. Çıkıştaki yüksek gaz sıcaklığı, olası alkali buharı ve partikül madde varlığı Imbert gazlaştırıcıların dezavantajları arasında yer almaktadır (La Villetta vd. 2017).

2.6.4.1.3 Çapraz akışlı sabit yataklı gazlaştırıcılar

Yaygın olarak kullanılmayan çapraz akışlı gazlaştırıcılarda hava, yanma odasının bir tarafına monte edilmiş su soğutmalı nozülünden yüksek hızda girer. Nozülün önünde yatay yönde üretilen gaz dikey ızgaradan sıcak gaz portuna geçer. Düşük katran gazı ile küçük hacimde yüksek sıcaklık üretilir (La Villetta vd. 2017).

2.6.4.2 Akışkan yataklı gazlaştırıcılar

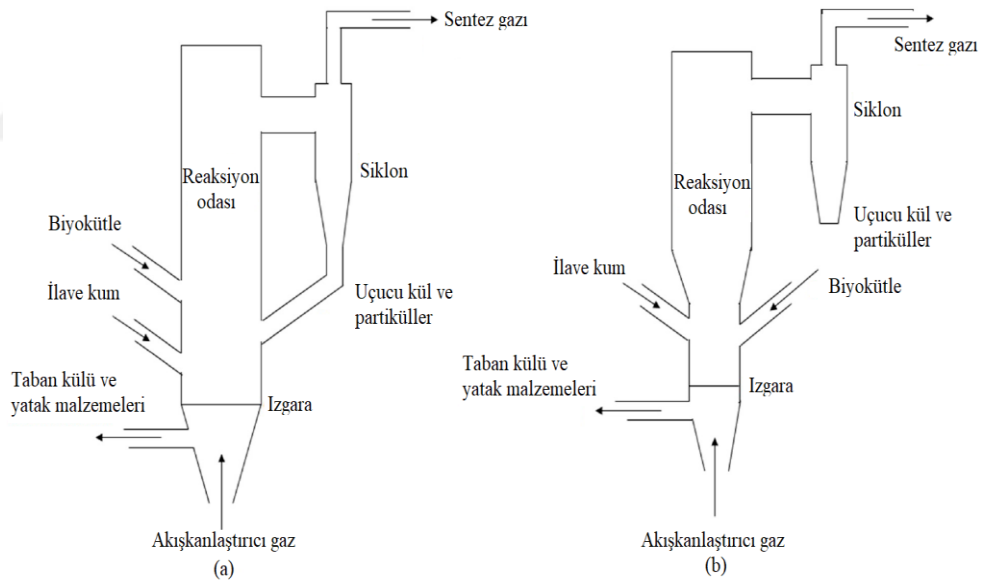
Akışkan yataklı gazlaştırıcılarda yüksek ısı değere sahip gaz ürünler elde edilebilirken sistemin işletimi karmaşık ve yatırımı maliyetlidir (Cabuk vd. 2019). Akışkan yataklı gazlaştırıcıda, akışkan hızının parçacıkların asılı kalması için yeterli olması akışkan için geniş temas alanı sağlar. Gaz ve katı gaz arasında, yüksek ısı ve kütle transferi gerçekleşir. Homojen sıcaklık alanının sürdürülebilmesi sayesinde farklı kalitedeki yakıtların kullanımında esneklik sağlamaktadır (Safarian vd. 2019).

Akışkan yataklı gazlaştırıcının birçok avantajı olmasına rağmen, yatak aglomerasyonu karşılaşılan en büyük sorundur. Akışkanlaştırma ortamında genellikle, yüksek ısı kapasitesine bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda çalışılmasına olanak sağlayan silika veya alümina maddeler kullanılmaktadır (Kumar vd. 2009). Bu parçacıklarının kümelenmesi

sonucunda aglomerasyon olur. Aglomerasyon; yatak karışımını, ısı transferini ve akışkan yataktaki sıcaklık dağılımını etkiler. Akışkan yataklı reaktörde külün erimesi ve aglomerasyonu ile reaktör yatağında klinker oluşumu da gazlaştırmayı etkiler (George vd. 2019).

Yüksek partiküllü gaz içeriği nedeniyle bu gazlaştırmacıda genellikle siklon kullanılmaktadır. Çıkıştaki gaz, yüksek sıcaklıkta (800-900 °C) olup alkalın buharları içermektedir. Bu gazlaştırmacılarda aşağı akışlı sabit yataklı gazlaştırmacıdan daha fazla, yukarı akışlı sabit yataklı gazlaştırmacıdan ise daha az katran oluşur (La Villetta vd. 2017).

Akışkan yataklı gazlaştırmacılar; kabarcıklı akışkan yataklı, dolaşimli akışkan yataklı (Şekil 2.17) ve ikiz akışkan yataklı gazlaştırmacılar olmak üzere üçe ayrılmaktadır.



Şekil 2.17 Akışkan yataklı gazlaştırmacılar: a) kabarcıklı, b) dolaşimli (Sansaniwal vd. 2017)

2.6.4.2.1 Kabarcıklı akışkan yataklı gazlaştırmacılar

Kabarcıklı akışkan yataklı gazlaştırmacılar, tarımsal ve ormansal artıkların, hayvansal, endüstriyel ve evsel atıkların yer aldığı geniş kapsamdaki biyokütlelerin

gazlaştırılmasında kullanılabilir. Tarımsal artıkların kullanımında esneklik sağlayarak sürekli gazlaştırma için basit ve uygun maliyetlidir. Katı partikül yatağının uygun gazlaştırma ortamında kabarcıklı akışkanlaştırma durumuna gelmesi ile biyokütle gazlaştırılır. Reaktöre beslenen biyokütle parçacıkları, yatak malzemesi ve biyokütle arasındaki yüksek ısı transferi ile anında yatak sıcaklığına ısınır. Böylece, reaktör boyunca sıcaklık dağılımının düzenli olması sağlanır. Düşük katran ve dönüştürülememiş karbon içeriğine sahip gaz üretilmektedir (George vd. 2019).

Kabarcıklı akışkan yataklı gazlaştırıcılarda gazlaştırma ajanının akış hızı, minimum akışkanlaştırma hızı ile mukayese edilebilmektedir (Kumar vd. 2009). Optimum gaz/katı teması, iyi derecede karışım, artırılmış ısı ve kütle transferi, iyi sıcaklık kontrolü ve yakıt türü esnekliği kabarcıklı akışkan yataklı gazlaştırıcıların avantajları arasında yer almaktadır (González-Vázquez vd. 2018).

2.6.4.2.2 Dolaşımli akışkan yataklı gazlaştırıcılar

Dolaşımli akışkan yataklı gazlaştırıcıda, gaz hızı minimum akışkanlaştırma hızının üzerinde olup parçacıkların gaz akışında sürüklenmesi için yeterlidir (Ahmad vd. 2016). Bu durum, yüksek derecede türbülansın, karışımın ve ısı transferinin gerçekleşmesini sağlamaktadır (La Villetta vd. 2017). Düzenli ısı dağılımı, yüksek katı-gaz değişim alanı, yüksek ısı transferi, farklı boyut, nem ve ısı değere sahip çeşitli biyoküteller için uygun oluşu ve düşük NO_x emisyonu, bu gazlaştırıcının avantajları arasında yer almaktadır. Ticari dolaşımli akışkan yataklı gazlaştırıcılar, kritik altı buhar şartlarında çalışmakta olup linyit gibi düşük dereceli yakıtların kullanımına yönelik reaktörün ölçek büyütülmesi ve tasarlanmasında problemler ve riskler bulunmaktadır (Atımtay vd. 2017).

2.6.4.2.3 İkiz akışkan yataklı gazlaştırıcılar

Tek akışkan yataklı gazlaştırıcılarda oluşan çarın % 50-80'i dönüştürülememektedir (He vd. 2019). İkiz akışkan yataklı gazlaştırıcıda, iki adet akışkan yataklı reaktör kullanılır. Biyokütlenin ilk reaktörde buhar ile gazlaşması sonrasında kalan çar ikinci reaktöre

alınarak burada havayla oksidasyonu sonucunda ısı üretilir. Üretilen ısı, yatak malzemesi ile gazlaştırıcı reaktöre taşınır. Gazlaştırıcının, baca gazı ve sentez gazı olmak üzere iki farklı çıkışı bulunmaktadır (La Villetta vd. 2017). Kurulumları ve işletimleri nispeten karmaşık olup çoğunlukla yüksek kapasiteli işletimler için uygundur. Yatak malzemesinin içerdiği ısının gazlaştırma odasından dönmesi ile oluşan endotermik buhar, gazlaştırma tepkimeleri için dış ısı kaynağı olarak kullanılmaktadır (Motta vd. 2018).

2.6.4.3 Sürüklemeli yataklı gazlaştırıcılar

Sürüklemeli akışlı gazlaştırıcılarda küçük parçacıklar ve oksitleyici (hava/oksijen) ve/veya buhar aynı anda beslenir. Oksitleyici ve buhar, katı parçacıkları çevreleyerek sürükler. Yüksek sıcaklıkta işletilmesi nedeniyle oluşan kül eriyerek camsı inert cürufa dönüşür. Yüksek sıcaklık ve basınçlı işletim gerekliliği, reaktör dahil olmak üzere sistem bileşenlerinin ömrünü azaltır. Yoğun türbülans akışı ile gazlaştırma tepkimeleri yüksek hızda gerçekleşerek % 98–99,5 oranlarında karbon dönüşümü sağlanır. Buharsızlaştırma sonucu oluşan katran, yağ, fenoller ve diğer sıvılar; H₂, CO ve düşük miktarda hafif hidrokarbonlara ayrışır (La Villetta vd. 2017).

Sürüklemeli akışlı gazlaştırıcı, 75–100 µm parçacık boyutundan küçük parçacıklar için uygundur. 1.400-1.800 °C sıcaklıkta ve 20-70 bar basınçta tamamen katrandan arındırılmış sentez gazı üretimi amacıyla kömürün gazlaştırılması için tasarlanmıştır. Yüksek yatırım ve işletme maliyetine sahip bu gazlaştırıcıların alıkonma süresi oldukça kısa olup küçük parçacık ve yüksek sıcaklık işletim şartları nedeniyle neredeyse tamamen karbon dönüşümü gerçekleşmektedir (Situmorang vd. 2020).

Gazlaştırma esnasında oluşan alkali nedeniyle reaktör iç duvarının korozyona uğraması, katı formda yakıt beslenmesi durumunda yığın yoğunluğunun artırılması için ön işlemlerin uygulanması zorunluluğu gibi etkenler bu gazlaştırıcıların işletimini zorlaştırmakta ve maliyetleri artırmaktadır (Motta vd. 2018). Mevcut ticari sürüklemeli akışlı reaktörler, birincil olarak kömür ve sıvı yakıtlar için kullanılmaktadır. Biyokütle

ve biyokütle atıklarının bu gazlaştırıcıda kullanılmasına yönelik çalışmalar ise sınırlıdır (Ali vd. 2017).

2.6.5 Çeşitli gazlaştırıcıların karşılaştırılması

Sabit yataklı, akışkan yataklı ve sürüklemeli yataklı gazlaştırıcıların temel özellikleri Çizelge 2.6’da özetlenmiştir.

Çizelge 2.6 Çeşitli gazlaştırıcıların özellikleri (Situmorang vd. 2020)

Gazlaştırıcı Tasarımı	Çeşidi	Temel Özelliği
Sabit Yataklı Gazlaştırıcı	Yukarı Akışlı	5-100 mm parçacık boyutu için uygun % 60’a kadar nem içeriğine uygun Yüksek karbon dönüşümü Yüksek katran oluşumu Gazdaki yüksek partikül içeriği Küçük-orta ölçekli kapasiteler için uygun Basit tasarım ve işletilebilirlik, düşük yatırım maliyeti
	Aşağı Akışlı	40-100 mm parçacık boyutu için uygun % 30’a kadar nem içeriğine uygun Daha düşük karbon dönüşümü Düşük katran oluşumu Küçük ölçekli kapasiteler için uygun Basit tasarım ve işletilebilirlik, düşük yatırım maliyeti
Akışkan Yataklı Gazlaştırıcı	Kabarcıklı	Çeşitli biyokütleler için uygun Sabit parçacık boyutu gerekliliği Yüksek karbon dönüşümü ve verimlilik Düşük katran oluşumu Düzenli gaz kalitesi Orta ölçekli kapasiteler için uygun
	Dolaşımli	Çeşitli biyokütleler için uygun Sabit parçacık boyutu gerekliliği Çok yüksek karbon dönüşümü ve verimlilik Düşük katran oluşumu Düzenli gaz kalitesi Orta-büyük ölçekli kapasiteler için uygun Karmaşık tasarım, yüksek yatırım maliyeti ve işletme zorluğu
Sürüklemeli Yataklı Gazlaştırıcı		Biyokütle için uygun değil Küçük parçacık boyutu gerekliliği Çok yüksek karbon dönüşümü ve verimlilik Neredeyse katransız üretim Büyük ölçekli kapasiteler için uygun Karmaşık tasarım, yüksek yatırım maliyeti ve işletim zorluğu

2.6.6 Gazlaştırma parametreleri

Biyokütle gazlaştırması, çeşitli kimyasal tepkimelerin, ısı ve kütle transferinin, basınç değişikliğinin olduğu karmaşık bir prosestir (Baruah ve Baruah 2014). Yenilenebilir ve bol olması nedeniyle, gelecekte fosil yakıtların tükenmesine ve neden oldukları çevresel sorunlara yönelik çözüm potansiyeli olan biyokütlelerin gazlaştırılması sonucunda gerçekleşen düşük hidrojen üretimi, istenmeyen CO₂ ve katran oluşumu gibi durumların iyileştirilmesi gerekmektedir (Changchun vd. 2018).

Gazlaştırma işletim şartları, sentez gazının oluşumunu ve kalitesini doğrudan etkilemektedir (La Villetta vd. 2017). Uygun olmayan işletim şartları, katalizör verimini ve tepkime çeşitliliğini etkileyerek ürün verimini azaltmaktadır (Chai vd. 2020).

Gazlaştırıcı fonksiyonları; yakıt türü, reaktör tasarımı ve işletim şartları gibi birbiri ile ilişkili birçok parametreden etkilenmektedir. Ham madde besleme akış hızı, gazlaştırma ajanı akış hızı, eşdeğerlik oranı, reaktör basıncı ve reaktör sıcaklığındaki değişiklikler gibi çeşitli parametreler gazlaştırıcı performansını ve üretilen gaz içeriğini etkilemektedir (Baruah ve Baruah 2014). Moleküler yapı değişimi ve kimyasal tepkimeler sonucunda oluşan katranın gaz ürün içerisindeki konsantrasyonu da işletim şartlarına bağlıdır (Zhang ve Pang 2019).

2.6.6.1 Sıcaklık

Sıcaklık; çar, katran ve gaz dağılımı ile gazlaştırma sisteminde gerçekleşen denge tepkimelerini etkiler. Sıcaklık artışı ile sentez gazı üretimi artmakta ve katran içeriği azalmaktadır. Laboratuvar ölçekli gazlaştırıcılarda sıcaklık çalışma parametresi olabilirken gerçek sistemlerde sıcaklığın ön kontrolü mümkün değildir. Bu nedenle sıcaklık; eşdeğerlik oranı, gaz ve katı akış hızı ile termal dağılımın bir fonksiyonudur (La Villetta vd. 2017). Katran krakingi tepkimeleri endotermik olduğundan sıcaklık artışı ile gerçekleşen katran krakingi gaz ürünündeki katran içeriğini azaltmaktadır (Zhang

ve Pang 2019, Valin vd. 2019). Çalışılabilir azami sıcaklık, külün erimesine ve tesis yapı malzemesinin dayanıklılığına bağlıdır (Motta vd. 2018).

Yüksek sıcaklık, piroliz ve gazlaştırma tepkimelerini hızlandırması nedeniyle sentez gazının karakterizasyonunu doğrudan etkilemektedir. Yüksek sıcaklık, aynı zamanda ekzotermik tepkimedeki reaktanları ve endotermik tepkimedeki ürünleri olumlu şekilde etkilemektedir. Buhar ve hava ile gazlaştırmada sıcaklığın artırılması ile H_2 konsantrasyonu ve verimi artabilmektedir. Ancak; sıcaklığın etkisi sınırlı olup yüksek sıcaklıklar ikincil tepkimelerde alıkonma süresinin kısalmasına neden olmaktadır (Song vd. 2022).

2.6.6.2 Uçucu madde

Uçucu madde, piroliz esnasındaki bozunma sonucunda oluşan sülfürik bileşenleri ve parafinik-aromatik hidrokarbonları içeren organik buharlardan oluşmaktadır (Situmorang vd. 2020). Biyokütleler (kuru bazda % 70-86), kömüre (yaklaşık % 30) nispeten daha fazla uçucu bileşen içerdiğinden piroliz süreci biyokütlelerde daha önemlidir. Gazlaştırıcıya beslenen oksijenin yanıcı maddeler ile tepkimeye girmesi sonucunda CO_2 ve H_2O oluşmaktadır. Sonrasında ise CO_2 ve H_2O , oluşan çar ile etkileşime girmektedir (Baruah ve Baruah 2014).

2.6.6.3 Gazlaştırma ajanı

Biyokütlenin yüksek oranda H/C içeren gaz yakıtlara dönüştürülebilmesi için ham maddenin moleküler yapısının yeniden düzenlenmesine olanak sağlayan gazlaştırıcı ajanına ihtiyaç duyulmaktadır (Baruah ve Baruah 2014). Gazlaştırma ajanı sentez gazı bileşimini ve ısı değeri etkilemektedir. Basit ve ekonomik bir yaklaşım olan hava ile gazlaştırma, küçük ölçekli işletmeler için uygundur. Yüksek azot içeriği nedeniyle sentez gazının alt ısı değeri düşüktür. Oksijen ile gazlaştırmada azot giderimi nedeniyle sentez gazının alt ısı değeri daha fazladır. Ancak; hava ayırma ünitesi, depolama ve dağıtım sistemleri ihtiyacı nedeniyle tesis işletimi karmaşık ve

maliyetlidir. Buhar ile gazlaştırmada yüksek hidrojen içeriğine ve alt ısı değere sahip sentez gazı üretilmesi mümkündür (La Villetta vd. 2017). Gazlaştırma ajanı olarak buhar kullanılması, katran reforming tepkimelerini artırmaktadır (Zhang ve Pang 2019). Buhar eklenmesinin gazlaştırma verimine olumlu, katran oluşumuna ise olumsuz etkisi bulunmaktadır (Valin vd. 2019). Gazlaştırma ajanlarının temel etkileri Çizelge 2.7’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.7 Gazlaştırma ajanlarının temel özellikleri (Sidek vd. 2019)

Ajan	Temel Etkisi
Hava	CO/H ₂ gazlarına nispeten yüksek oranda CO ₂ oluşumu
Buhar	Hidrojen zengin gaz üretimi
Saf Oksijen	Yüksek oranda CO ve H ₂ oluşumu, düşük katran içeriği, maliyet fazlalığı

Buhar ile yapılan gazlaştırmada, yüksek konsantrasyonda H₂ içeren sentez gazı ve yüksek molar H₂/CO elde edilebilmektedir. Hava ile gazlaştırmada H₂ konsantrasyonu % 5-25 aralığında iken buhar ile gazlaştırmada bu oran % 20-60 aralığında olmaktadır. Buhar/biyokütle oranının artması ile başlangıçta H₂ konsantrasyonunda artış gerçekleşirken ilave artış sonrasında H₂ konsantrasyonunda ani bir azalma meydana gelmektedir (Song vd. 2022).

2.6.6.4 Basınç

Gazlaştırma, genellikle sabit basınç altında gerçekleşmektedir. Yatırım maliyeti düşük olduğu için küçük ölçekli gazlaştırıcılarda atmosferik basınç kullanımı yaygındır. Basınçlı gazlaştırma ile daha az katran oluşumu ve daha fazla gazlaştırma verimi sağlanmaktadır (Situmorang vd. 2020). Yüksek basınç, kimyasal dengeyi küçük hacimler yönünde değiştirdiğinden bazı tepkimeleri hızlandırmaktadır. Üretilen basınçlı gazlar gaz türbinlerine doğrudan beslenebilmektedir (Motta vd. 2018).

2.6.6.5 Nem içeriği

Nem içeriği, gazlaştırma/kuruma aşamalarında gerekli enerjiyi belirleyen en önemli parametrelerden biridir (Situmorang vd. 2020). Nem içeriği aynı zamanda elleçleme, depolama ve nakliye süreçlerini de etkilemektedir (Motta vd. 2018). Biyokütleler % 70'e kadar nem içerebilmekte olup nem içeriği enerji dönüşümünü etkilemektedir. Yüksek nem içeriği yanmayı zorlaştırmakta ve sentez gazının ısıl değeri ve enerji verimini azaltmaktadır. Yüksek nem içeriği aynı zamanda oksidasyon sıcaklığını azaltarak piroliz esnasında oluşan hidrokarbonların krakinginin tamamlanmamasına neden olmaktadır. Biyokütlenin verimli gazlaştırılması için nem oranının % 55'ten az olması gerekmekte olup sabit yataklı gazlaştırıcılar arasında aşağı akışlı olanlar yukarı akışlılara göre biyokütlerdeki nem içeriğine daha hassastır (La Villetta vd. 2017).

2.6.6.6 Parçacık boyutu

Belirli harcanma oranının sağlanması ve reaktör içinde kabul edilebilir basınç düşüşünün sürdürülmesi için gazlaştırılacak katı parçacıkların uygun boyutta olması gerekmektedir. Parçacık şeklinin tanımlanması için en yaygın kullanılan parametre olan küresellik, katı ve gaz fazları arasındaki ısı transferini etkiler. Sentez gazı bileşiminin parçacık boyutu ile değeri sınırlı olup daha küçük boyutlu parçacıklar daha hızlı ısıtılıp tepkimeye girerler (La Villetta vd. 2017).

Küçük parçacıklarda, partikül duvarından merkezine ısı transferi için gerekli süre kısadır (Motta vd. 2018). Genellikle, parçacık boyutu küçüldükçe gazlaştırma tepkimeleri için yüzey alanı arttığından gaz ve enerji verimliliği artar. Daha hızlı ısı transferini ve tepkime hızını sağlayarak daha fazla sentez gazı ile daha az katran ve çar oluşumu gerçekteşir. Parçacık boyutu büyüdüğü ısı direnci artar ve bozunmanın tamamlanamaması nedeniyle daha fazla çar oluşur (Situmorang vd. 2020).

2.6.6.7 Eş-gazlaştırma

Eş-gazlaştırmada iki veya daha fazla biyokütle karıştırılarak beslenmektedir. Bu yöntem ile üst ısı değerinde artış sağlanabilmektedir (Augustine vd. 2021).

Biyokütle parçacıklarının sıcaklığının yumuşama ve erime sıcaklıklarının üzerine çıkması durumunda parçacıklar topaklanmaya başlar. Sığ yataklar, bu topaklanmadan daha az etkilenir. Aglomerasyonun azaltılması için alternatif yatak malzemelerin kullanımı, eş-gazlaştırma, yatak malzemesi boyutunun azaltılması, biyokütle ön işlemleri gibi seçenekler mevcuttur. Biyokütlenin farklı yakıtlarla eş-gazlaştırılması ile aglomerasyonun azaltılması mümkündür (George vd. 2019).

Biyokütle gazlaştırmasında yüksek reaktivitede katran oluşumu eğilimi vardır. Kömürün termokimyasal dönüşümü biyokütle ile kıyaslandığında, kömür daha yavaş tepkime hızına sahiptir. Kömür ve biyokütlenin eş-gazlaştırılması ile gerçekleşen sıcaklık artışı, biyokütle gazlaşması sonucunda üretilen katranın zincirlerinin kırılmasını sağlayabilir. Bu sayede, daha az katran oluşumu ve daha fazla yanıcı gaz oluşumu mümkün olmaktadır (Widjaya vd. 2018).

Enerji sürdürülebilirliğinin sağlanmasına katkı sağlanması amacıyla biyokütle ve plastiklerin birlikte gazlaştırılması ile H₂ üretimi mümkündür. Plastik, yüksek moleküler ağırlıktaki karmaşık polimer malzemeler olup doğal olarak çözünmeleri zordur. Biyokütlenin yüksek oksijen içeriği nedeniyle gazlaştırmada H₂ üretimi azalmakta ve çar oluşumu artmaktadır. Oksijen içeriği zengin olan biyokütlelerin plastikler ile eş-gazlaştırılması, çevre kirliliğini azaltıcı ve H₂ üretimini artırıcı bir yaklaşımdır. Eş-gazlaştırma ile biyokütleden sağlanan çar, plastiklerin çözünmesini desteklemektedir. Plastiklere örnek olarak, alçak yoğunluklu polietilenin elementel analiz sonuçları Çizelge 2.8’de verilmiştir. Plastiklerin yüksek H/C içeriği, biyokütle içerisindeki oksijen içeriğini dengeleyerek düşük katran ve çar oluşumuna ek olarak yüksek H₂ üretimini sağlayabilmektedir (Chai vd. 2020).

Çizelge 2.8 Alçak yoğunluklu polietilenin elementel analizi (Chai vd. 2020)

Elementel Analiz (Ağırlıkça %)	
C	85,38
H	14,62
O	-
N	-

2.6.7 Gazlaştırma uygulamaları

Biyokütlenin termokimyasal çevrim yöntemleri arasında yer alan gazlaştırma ile içten yanmalı motorların da bulunduğu çeşitli yanma sistemlerinde kullanımı uygun olan sentez gazı üretilmektedir. Gazlaştırma prosesi prensip olarak karbon içeriğine sahip tüm katı malzemeler için uygulanabilmektedir (La Villetta vd. 2017). Biyokütlenin gazlaştırılmasından elde edilen gaz ürün, gaz motorları ve gaz türbinleri gibi teknolojilerde yüksek verimde ısı ve elektrik üretiminde kullanılabilmektedir (Kumar vd. 2009).

Gazlaştırma, Fransa’da 180 yıldan fazla süredir organik maddelerden yanıcı yakıtların elde edilmesinde kullanılmaktadır. 1920 yılından itibaren ise pişirme ve aydınlatma amacıyla ABD’de kullanılmaktadır. II. Dünya Savaşı boyunca Fischer-Tropsch (F-T) sentezi ile sentez gazı üretiminde kullanılmıştır. 1973 Petrol Krizinden itibaren ABD’de 12.000’den fazla ortalama kapasitesi 1 MW olan büyük ölçekli gazlaştırıcı tesisi kurulmuştur (Situmorang vd. 2020). Son dönemlerde ise, katı yakıtlardan yanıcı gaz formunda enerji üretimi amacıyla gazlaştırma yaygın olarak kullanılmaktadır (Widjaya vd. 2018). Halihazırda ise Güney Afrika’da kömürden ve Malezya’da doğal gazdan gazlaştırma ile Fisher-Tropsch yakıtları elde edilmektedir (Kumar vd. 2009).

Gazlaştırma teknolojilerinin artan kullanımının nedenleri arasında, özellikle yüksek nüfuslu Çin, Hindistan, Brezilya gibi ülkelerdeki artan enerji tüketimi, küresel hidrokarbon fiyatlarının dalgalı seyretmesi, enerji güvenliği endişeleri yer almaktadır. OECD ülkeleri arasında Almanya, uygulanan biyokütle proseslerinin % 34’üne sahiptir. Diğer OECD ülkelerinden Avusturya, Finlandiya, İtalya ve ABD ise projelerin % 9’una sahiptir (Kozlov vd. 2019). Avrupa, ABD ve Kanada’da bulunan toplam

gazlaştırıcıların % 75'i aşağı akışlı sabit yataklı, % 20'si akışkan yataklı, % 2,5'i yukarı akışlı sabit yataklı ve % 2,5'i farklı tasarımlara sahiptir (La Villetta vd. 2017). Hindistan'da 300'den fazla endüstride elektrik ve ısı ihtiyacının karşılanması amacıyla bölgesel biyokütle kaynakları kullanılmaktadır (Augustine vd. 2021).

2.6.7.1 Enerji üretimi

Sanayi sektöründe önemli bir role sahip olan elektrik tedariki, Endüstri 4.0 ve dijitalleşme çağında daha da önemli hale gelmektedir. (Situmorang vd. 2020). Gazlaştırma; düşük NO_x ve SO_x salımı, düşük tepkime sıcaklığı, az oksijen gereksinimi, güç üretimi için sağlanan yüksek toplam elektrik verimliliği gibi avantajları ile küçük ve orta ölçekli güç üretim sistemleri için uygundur (Situmorang vd. 2020).

Gazlaştırmada sentez gazı üretimine ek olarak biyoyakıt sentezi ile türbinlere buharın üretildiği yakma gibi geleneksel yöntemlere göre daha etkin şekilde elektrik üretimi gerçekleşir. Gazlaştırma ile yakma ya da biyolojik çevrim yöntemlerine göre biyokütlenin kilogramı başına daha fazla elektrik kazanılır. Gaz motorları, gaz türbinleri ve yakıt hücreleri ile sentez gazından elektrik üretilebilir (Safarian vd. 2019).

CHP (Birleşik Isı ve Güç) ve IGCC (Gazlaştırma Üniteli Kombine Çevrim) sistemleri, gaz türbinindeki sıcak sentez gazının yakılarak üst çevrimde enerji üretiminin ve sıcak çıkış gazından buhar üretiminin birleştirildiği büyük ölçekli güç üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu prosesler, yüksek termal verimlilik ile düşük NO_x ve SO_x salımları sayesinde doğrudan yakmaya göre daha avantajlıdır (Situmorang vd. 2020).

IGCC (Gazlaştırma Üniteli Kombine Çevrim) güç santrali; kurulum, kurutma ve gazlaştırma, gaz temizleme, gaz türbini, atık ısı kazanı ve buhar türbini aşamalarını içermektedir. CRC (Yakma Rankine Çevrimi) güç santrali ise kurulum, yakma, kazan ve buhar türbini aşamalarını içermektedir (Briones-Hidrovo vd. 2021).

2.6.7.2 Hidrojen üretimi

Temiz ve yenilenebilir enerji kaynağı olan hidrojen; gazlaştırma sonucunda oluşan temel gaz ürünlerinden biridir. İdeal enerji taşıyıcısı olup alt ısı değeri 12,7 MJ/m³'e ulaşabilmektedir. Yandığında sera gazı emisyonu olmadan sadece su oluşmaktadır. Doğrudan yakılarak ya da enerji kaynağı olan yakıt hücresi olarak kullanılabilir. Fisher-Tropsch sentezi ile hidrojen sıvı yakıt elde edilebilmektedir (Chai vd. 2020).

H₂; kütle bazında yüksek enerji içeriğine sahip olup yakıt hücreli araçlarda emisyon olmadan taşıma yakıtı olarak kullanılabilir. Üretilen H₂'in % 91'i doğal gazın buhar reforminginden elde edilmektedir. H₂'den ara ürünler ve çeşitli kimyasallar da üretilmekte olup bunların % 50'si amonyak, % 37'si petrol ürünleri ve % 8'i metanol üretiminde kullanılmaktadır (Kumar vd. 2009).

H₂ veriminin artırılması ve karbon salımının azaltılması amacıyla birçok yeni teknoloji geliştirilmektedir. Biyokütlenin gazlaştırılması ile H₂ üretimini destekleyen tesisler geliştirilme aşamasındadır (Song vd. 2022).

2.6.7.3 Kimyasal üretimi

Ek prosesler ile sentez gazından kimyasalların üretilmesine yönelik büyük potansiyel bulunmaktadır (Tian vd 2018). Sentez gazının temel kimyasalı olan CO ve H₂; Fischer-Tropsch prosesi ile sıvı yakıt sentezi, sentetik doğal gaz, amonyak, metanol ve türevleri sentetik sıvı üretimi gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilir (Situmorang vd. 2020).

Metanol, çeşitli yakıtların ve kimyasalların üretiminde kullanılmaktadır. Bu kimyasallar arasında; formaldehit, dimetil eter, metil tert-bütil eter (MTBE) ve asetik asit bulunmaktadır. CO, H₂, CO₂ ve H₂O, 220-300 °C sıcaklık ve 50-100 bar basınçta Cu/ZnO katalizörü varlığında metanol sentez tepkimeleri ile metanol üretiminde

kullanılmaktadır. Buna ek olarak, sentez gazı katalizör kullanılarak yüksek alkollere dönüştürülebilmektedir.

Fischer–Tropsch prosesinde; Fe, Co ve Ru temelli katalizörlerin varlığında 180-250 °C sıcaklık ve 20-40 bar basınçta sentez gazından alkanlar üretilmektedir. F-T prosesi ürünleri kükürt içermeyip metan, benzin, dizel, nafta, parafin ve ağır vakslar gibi hidrokarbonları bünyesinde barındırmaktadır.

Sentez gazının fermantasyonu ile taşıma yakıtı olarak etanol üretilebilmektedir. Fermantasyon, sentez gazının katalitik dönüşümüne nispeten düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden gaz üründeki safsızlıkların giderilmesi için yaş gaz temizleme yöntemi kullanılabilmektedir (Kumar vd. 2009).

2.6.7.4 Katran ve çar oluşumu

Biyokütle gazlaştırması ile oluşan göreceli büyük miktardaki katranın, operasyonel açıdan değerlendirilmesi gerekmektedir (Mallick vd. 2020). Katran, biyokütlenin pirolizi sonucunda oluşan ağır hidrokarbonlardan oluşup motor-jeneratör sistemlerine zarar verebilmektedir. Bu hidrokarbonların hafif fraksiyonlarına krakingi sonucunda tam yanmanın gerçekleşmesi ile motorun zarar görmesi engellenmektedir (Mallick vd. 2020).

Soğuk gaz temizleme ile oluşan katran bileşiklerinin sentez gazından yoğunlaştırılması ve partiküllerinden arındırılması için venturi ve su yıkayıcı kullanılmaktadır. Yaş gaz temizleme esnasında, sıcaklığın azalması nedeniyle prosesin net enerji verimi azalmaktadır (Kumar vd. 2019).

Biyokütle kirleticileri ve ağır hidrokarbonları, çar ve katrana dönüştüğü için yanma prosesleri öncesinde temizlenmektedir. Oluşan çar, çimento üretiminde veya toprak ıslahında katkı malzemesi olarak kullanılabilmektedir (La Villetta vd. 2017). Su veya yağ tutucular, siklonlar kullanılarak sentez gazı içerisindeki küçük parçacıklar

giderilebilmektedir (La Villetta vd. 2017). İnert malzemeler proses sonrasında küle dönüşmektedir. Kül ise çimento fırınlarına ek olarak hafif duvar panelleri ve özel tuğlaların üretiminde kullanılmaktadır (La Villetta vd. 2017).

2.6.7.5 Gazlaştırıcı kapasitesi

Gazlaştırma sistemlerinin boyutları arttıkça elektrik üretim maliyetleri azalmaktadır (Kumar vd. 2009). Gazlaştırmanın, 5 kWe kapasitenin üzerinde ekonomik açıdan fizibil olduğu rapor edilmektedir. Yatırım verimliliği açısından, 2 MW kapasitenin üzerindeki büyük ölçekli biyokütle gazlaştırma tesisleri sıklıkta kullanılmakta olup işletimleri için gerekli miktardaki biyokütlenin toplanması, elleçlenmesi ve depolanması maliyetleri artırmaktadır (Situmorang vd. 2020). Büyük ölçekli gazlaştırıcıların işletilebilmesi için tek bir biyokütlenin yıl boyunca yeterli miktarda sağlanmasının operasyonel açıdan ele alınması gerekmektedir (Mallick vd. 2020). Oluşan gaz ürünlerin ya da ham maddenin nakliye masraflarının azaltılması için biyokütlenin olduğu alanlarda bölgesel tesislerin kurulması önemlidir (González-Vázquez vd. 2018). Bölgesel alanlarda biyokütle kaynaklarının daha etkin şekilde kullanılması için küçük toplulukların ihtiyacını karşılayabilecek 200 kW kapasitesinden daha küçük ölçekli biyokütle gazlaştırıcıları gerekmektedir (Situmorang vd. 2020).

2.7 Gazlaştırma Modellemesi

Biyokütlenin gazlaştırılması; hızlı piroliz, piroliz ürünlerinin kısmi oksidasyonu, gazlaştırma ile gerçekleşen dönüşüm, çar, karbon, hidrokarbon oluşumu ve su-gaz tepkimesi gibi bir dizi tepkimeyi içermektedir (La Villetta vd. 2017). Proses performansı ham madde, proses tasarımı, işletim parametreleri gibi çok sayıda faktörden etkilenmektedir. Gazlaştırıcılar, deneysel verilerden ve/veya matematiksel/simülasyon modellerinden faydalanılarak tasarlanabilmektedir (Safarian vd. 2019). Gazlaştırma modelleri genel olarak denge ve kinetik olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır.

Kinetik modellere göre uygulanması daha kolay olan termodinamik denge yaklaşımında, bileşenlerin tamamen karışım sağlanmış şartlarda sonsuz zaman içinde tepkimeye girmesi varsayımıyla çıkış gazlarının bileşimi tahmin edilmektedir. Gazlaştırıcı tasarımından bağımsız olarak en ideal duruma göre genel termodinamik özellikler denge modelinde kullanılabilmektedir. Ancak; denge modeli özellikle düşük işletim sıcaklığına sahip gazlaştırıcılarda yeterince başarılı değildir. Akışkan yataklı gazlaştırıcılarda, katı-akışkan temasının neden olduğu karmaşıklık, ideal karışımın varsayıldığı denge bileşiminden sapmalara neden olmaktadır (Safarian vd. 2019).

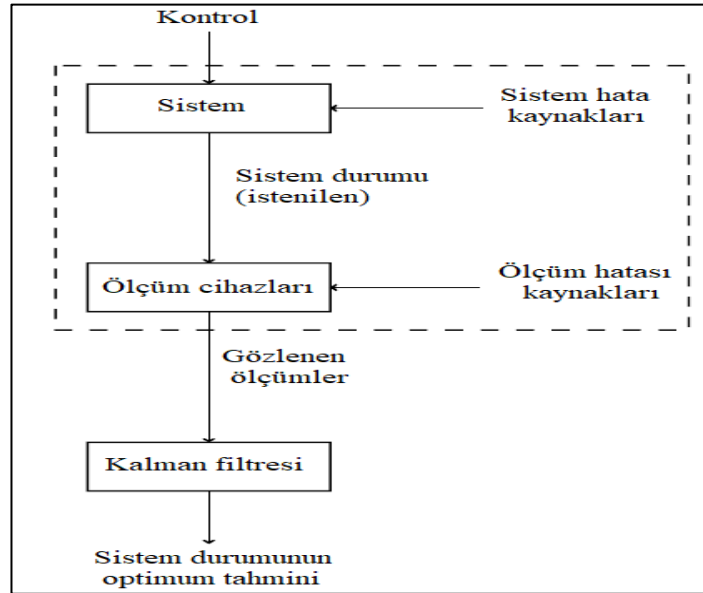
Kurutma, piroliz, gazlaşma ve yanmanın eş zamanlı olarak gerçekleştiği karmaşık gazlaştırma prosesinin tahmin edilmesi için çeşitli nümerik modeller kullanılmaktadır. Biyokütlenin nem içeriği veya hava-yakıt oranı gibi ana parametrelerin sentez gazı bileşimi ve ısı değeri üzerindeki etkisinin araştırılması için matematiksel modeller kullanılmaktadır (La Villetta vd. 2017). Matematiksel modeller gazlaştırıcı içerisinde gerçekleşen fiziksel ve kimyasal süreçlerin benzetimi için geliştirilmektedir. Gazlaştırma prosesinde, akışkan ortamında sonlu zaman ve hacimde gaz veriminin ve ürün bileşiminin tahmin edilmesinde kinetik modeller başarıyla kullanılmaktadır. Kinetik modellerde, gazlaştırma tepkimeleri kinetiği ve reaktör hidrodinamiği hesaba katılmaktadır. Kinetik model ile gazlaştırıcı toplam performansı ve gazlaştırıcı içerisindeki sıcaklık ve gaz bileşimi profilleri tahmin edilebilmektedir. Düşük reaktör sıcaklıklarında tepkime hızının yavaş olmasına bağlı olarak dönüşümün tamamlanması için gerekli alıkonma süresi uzun olduğundan, bu şartlarda kinetik modeller, denge modellerine göre daha doğru tahminler yapabilmektedir (Baruah ve Baruah 2014).

Sonlu zamanın ve sonlu hacmin dikkate alınabilmesi, gazlaştırıcı içindeki tepkime kinetiğini ve hidrodinamiğini içermesi, parçacık boyutu etkisinin değerlendirilmesi için kullanışlı olması, akışkan yataklı gazlaştırıcılar için uygun olması, reaktör boyunca farklı bölgelerdeki ürün bileşiminin tahmin edilebilmesi, kinetik modellerin avantajları arasında yer almaktadır. Bunlara ek olarak kinetik modellemelerin hesaplamaları için geniş veri setine ihtiyaç duyulmaktadır (Safarian vd. 2019).

2.7.1 Kalman filtreleme yöntemi

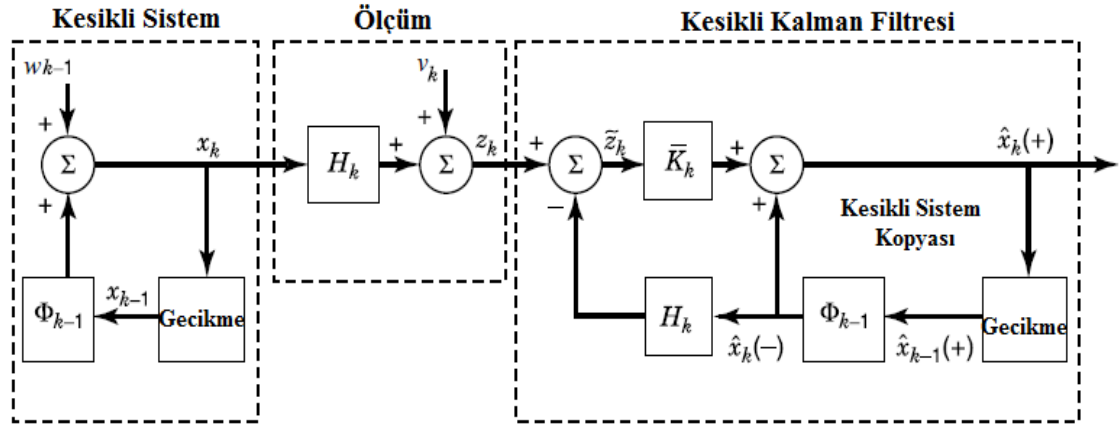
Ölçüm hatalarının ele alınarak gürültülü veriden optimum tahmin formunun ilk metodu, en küçük kareler yöntemidir. Gauss, en küçük kareler yöntemini ilk defa matematiksel astronomide lineer olmayan tahmin probleminde kullanmıştır (Grewal ve Andrews 2001).

Kalman filtresi, kesikli veri lineer filtreleme problemine özyinelemeli bir çözüm olarak 1960 yılında Rudolf Emil Kalman tarafından ortaya konulmuştur (Welch ve Bishop 2006). Modern kontrol sistemlerinde (özellikle her türlü aracın izleme ve navigasyonu gibi tahmine dayalı sistemlerde) analog filtreleme göre daha doğru tahmin yapılabilen Kalman filtresi prensipleri kullanılmaktadır. Rastgele süreçlerin sabit özelliklere sahip olmasını gerektirmeyen Kalman filtresi sabit olmayan stokastik süreci içerir. Kalman filtresi, sistemin lineer fonksiyonu olan ölçümleri kullanarak Gauss beyaz gürültüsü tarafından bozulan lineer dinamik sistemin tahmini için kullanılan araçtır (Şekil 2.18). Dinamik ve rastgele süreçler için durum-uzay modeli kullanılarak Wiener filtreleme problemlerinin çözümü için türetilmiştir (Grewal ve Andrews 2001).



Şekil 2.18 Kalman filtreleme uygulaması (Frončková ve Pražák 2019)

Az sayıda ölçüm periyodu ile durum değişkenlerinin minimum varyansla tahmin edilebildiği Kalman filtreleme yöntemindeki kesikli sistem, ölçüm ve kesikli zaman Kalman filtresi Şekil 2.19’da gösterilmiştir.



Şekil 2.19 Kesikli zaman Kalman filtresi akış şeması (Grewal ve Andrews 2001)

Burada;

$$X_k = \varphi_{k-1} X_{k-1} + W_{k-1} \quad \text{Sistem Dinamik Modeli} \quad (2.1)$$

$$Z_k = H_k X_k + V_k \quad \text{Ölçüm modeli} \quad (2.2)$$

$$\hat{X}_k(-) = \varphi_{k-1} \hat{X}_{k-1}(+) \quad \text{Sistem durum vektörü kestirimi} \quad (2.3)$$

$$\hat{X}_k(+) = \hat{X}_k(-) + \bar{K}_k [Z_k - H_k \hat{X}_k(-)] \quad \text{Sistem durum vektörü kestirimi güncellemesi} \quad (2.4)$$

$$\bar{K}_k = [P_k(-) H_k^T [H_k P_k(-) H_k^T + R_k]^{-1}] \quad \text{Kalman kazanç matrisi} \quad (2.5)$$

$$P_k(-) = \varphi_{k-1} P_{k-1}(+) \varphi_{k-1}^T + Q_{k-1} \quad \text{Kestirim hata kovaryansı} \quad (2.6)$$

$$P_k(+) = [I - \bar{K}_k H_k] P_k(-) \quad \text{Kestirim hata kovaryansı güncellemesi} \quad (2.7)$$

Kalman filtresi; filtreleme (filtering), düzgünleştirme (smoothing) ve öngörme (forecasting) olmak üzere üç temel aşamadan oluşmaktadır. $t_{\text{gözlem}} < t_{\text{tahmin}}$ olarak ifade edilebilen öngörme, tahmin zamanından önceki gözlemler ile belirli bir zamandaki sistem durumunun tahmin edilmesi için kullanılır. $t_{\text{gözlem}} \leq t_{\text{tahmin}}$ olarak ifade edilen filtreleme, verilen tahmin zamanında ve önceki zamandaki gözlemler ile belirli bir

zamandaki sistem durumunun tahminine dayalıdır. $t_{\text{gözlem}} > t_{\text{tahmin}}$ olarak ifade edilen düzgünleştirme ise tahmin zamanından sonraki gözlemler ile belirli zamandaki sistem durum tahmini temel alınmaktadır (Frončková ve Pražák 2019).

Tahmin denklemleri olarak da ifade edilebilen zaman güncelleme eşitlikleri, mevcut durumdan sonraki durum tahmini ve hata kovaryans kestirimi için kullanılmaktadır. Düzeltici denklemler olarak da ifade edilen ölçüm güncelleme eşitlikleri ise yeni bir ölçümün tahmin edilmesine yönelik geri bildirim için kullanılmaktadır (Welch ve Bishop 2006). Kalman filtresi eşitlikleri Eşitlik (2.8-2.12)'de verilmiştir.

Zaman güncelleme denklemleri,

$$\hat{x}_k^- = A\hat{x}_{k-1} + Bu_k \quad (2.8)$$

$$P_k^- = AP_{k-1}A^T + Q \quad (2.9)$$

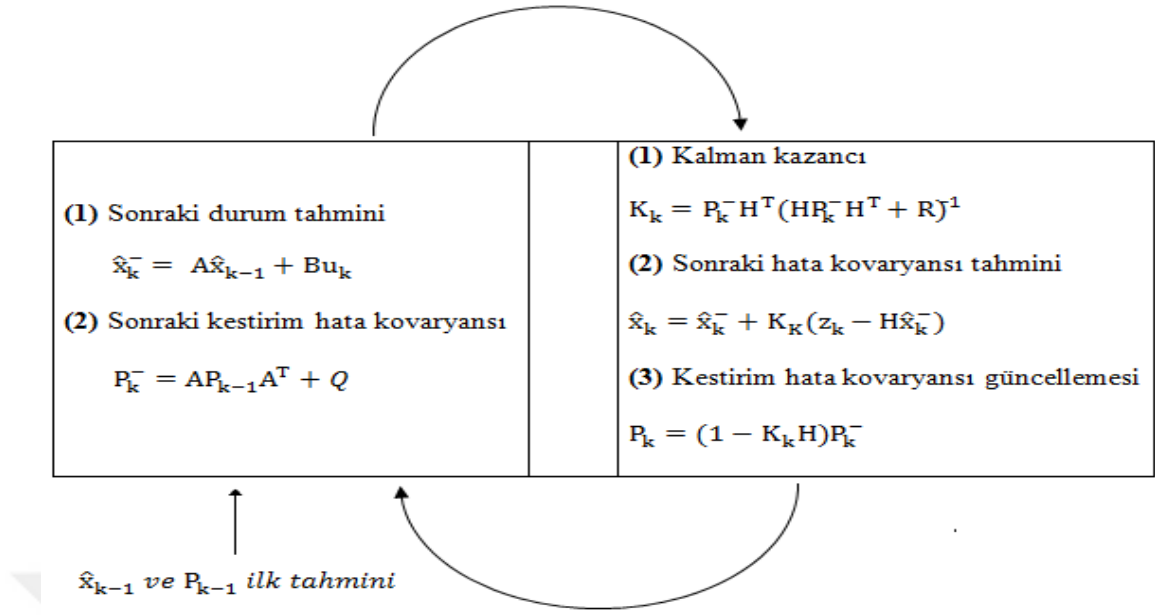
Ölçüm güncelleme denklemleri,

$$K_k = P_k^- H^T (HP_k^- H^T + R)^{-1} \quad (2.10)$$

$$\hat{x}_k = \hat{x}_k^- + K_k(z_k - H\hat{x}_k^-) \quad (2.11)$$

$$P_k = (1 - K_k H)P_k^- \quad (2.12)$$

Zaman ve ölçüm güncelleme döngüsünden sonra özyinelemeli yapısı doğrultusunda tahminlerin geliştirilmesi ile tahminler tekrarlanmaktadır (Şekil 2.20). R gürültü kovaryansı filtre operasyonundan önce ölçülmektedir. R hata kovaryansının ölçümü pratik iken Q gürültü kovaryansının ölçümü, tahmin edilen süreç doğrudan gözlenemediğinden daha zordur. Q ve R filtre parametrelerinin sistem tanımlaması denilen farklı bir Kalman filtresi ile çevrim dışı olarak ayarlanması sayesinde filtre performansı artırılabilir. Q ve R sabit olduğu durumlarda P_k (hata kovaryansı) ve K_k (Kalman kazancı) hızlı bir şekilde dengelenerek sabit duruma gelmektedir (Welch ve Bishop 2006).



Şekil 2.20 Kalman filtresinin işletimi (Welch ve Bishop 2006)

2.8 Kaynak Özetleri

2.8.1 Banknotların karakterizasyonu

Yousef vd. (2021), yaptıkları çalışmada ömrünü tamamlamış banknotlardan glukoz geri kazanımı amacıyla 2x10 mm boyutlarındaki Euro banknotların karakterizasyonunu incelemişlerdir. Yapılan Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi sonucunda banknotta yer alan holografik folyo ve manyetik şerit kaynaklı birbiriyle örtüşen fonksiyonel gruplar olması nedeniyle doğru bir analiz yapılamamıştır. Bu doğrultuda, ilave işlem uygulanarak mürekkep ve diğer materyallerden arındırılmış numune analiz edilmiştir. O-H gerilme, C-H esneme ve C-O gerilme titreşimlerinde 3.410, 2.918 ve 1.045 cm^{-1} bantlarında pikler görülmüştür. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizinde ise pamuk elyafların karmaşık bağları olduğu ve alkali işlem sonrasında yapılarının değişmediği belirtilmiştir. SEM-EDX haritalama sonrasında numunede Mg, Al, Fe, Ca, Si gibi birçok metalin olduğu tespit edilmiştir.

Yousef vd. (2020), piroliz ile ömrünü tamamlamış pamuk temelli banknot atıklarının ekonomiye tekrar kazandırılmasına yönelik çalışmaları kapsamında banknotların karakterizasyonunu incelemişlerdir. 5x5 mm boyutlarındaki Mısır Lirası banknotların morfolojisi ve kimyasal bileşimi incelenmiştir. Mürekkep katmanındaki pigmentlerin kimyasal yapısının incelenmesi için SEM ve EDS kullanılmıştır. SEM-EDX haritalama sonrasında pigmentlerin Al, Ti, Si, Fe, Zn ve Mg gibi birçok metal içerdiği tespit edilmiştir. Bu elementlerin konsantrasyonlarının tayin edilmesi için ise İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) kullanılmıştır. Numunenin kısa analiz ve elementel analiz sonuçları Çizelge 2.9’da verilmiştir. Mikrodalga kullanılarak kral suyunda çözünürleştirme ile yapılan analiz neticesinde numunenin ağırlıkça % 98,91 Si, % 5,24 Al ve % 0,85 Ag içerdiği tespit edilmiştir. 5, 10, 15, 20, 25, 30 °C/dk ısıtma hızında ve 900 °C’ye kadar 60 ml/dk azot akış hızında bozunma bölgelerinin belirlenmesi amacıyla termal analiz gerçekleştirilmiştir. İlk bölgede 280 °C’ye kadar sıcaklıkta nemin buharlaşması ve organik maddelerin bozunması nedeniyle ağırlıkça % 4 kayıp olmuştur. İkinci bölgede 370-407 °C aralığında selüloz bozunması kaynaklı ağırlıkça % 74 oranına hızlı kayıp olmuştur. Üçüncü bozunma bölgesinde ise çar bozunması nedeniyle ağırlıkça % 6 kayıp olmuştur. TDG analiz sonuçlarına bağlı olarak 256, 370, 373, 371, 372 ve 376 °C olan azami bozunma sıcaklıkları baz alınarak FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Karbondioksit grubu, aldehit grubu, C=C bağları ve C-O gerilme ile C-O bozulması nedeniyle 2.380, 1.760 ve 1.060 cm⁻¹ piklerinde gerilme titreşimleri ve fonksiyonel gruplar gözlenmiştir. Isıtma hızının artması ile alkol bileşikler olan C-O ve OH soğurması artmıştır.

Çizelge 2.9 Mısır Lirası banknotu kısa ve elementel analizleri (Yousef vd. 2020)

Kısa Analiz (Ağırlıkça %)		Elementel Analiz (Ağırlıkça %)		Kimyasal Bileşim (Ağırlıkça %)	
Nem	2,35	Karbon	47,22	Selüloz	94,35
Uçucu Madde	84,22	Hidrojen	6,18	Hemiselüloz	5,27
Sabit Karbon	13,74	Azot	0,3	Lignin	0,08
Kül	2,04	Oksijen	43,72		
		Kükürt	0,23		

Kr l vd. (2020), Polonya banknotlarının elementel yapısını X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF) ve X-ışını oluşturmadan Lazer Oluşturmalı Plazma Spektroskopi (LIBS) ile analiz edilmesine yönelik yaptıkları çalışmada XRF analizlerinde banknot numunesinde Ca, Fe, Ti, Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Zr tespit edilmiştir.

Yousef vd. (2019), ömrünü tamamlamış banknotlardaki selülozun geri kazanımına yönelik yaptıkları çalışmada banknotların karakterizasyonunu incelemişlerdir. Azami 6x6 mm boyutlarındaki Mısır Lirası banknotların morfolojisi ve kimyasal bileşimi incelenmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dispersiv Spektrum (EDS) analizi ile banknotların morfolojisi incelenmiştir. Pamuk elyaflarının farklı boyutlarda olduğu, dağıldığı ve mürekkep katmanı ile kaplandığı g r lm ştir. Haritalama analizinde ise Al, Fe, Cr, Ni vs. Çeşitli metaller ile banknot yüzeyinin kirlendiği g r lm ştir. Mürekkep katmanlarının farklılık göstermesi nedeniyle metal yoğunluklarının dağılımında büyük çeşitlilik olmuştur. Banknotlardan, 2 M nitrik asit ile 70  C sıcaklıkta 8 dakika süre ile hazırlanan li  çözeltisindeki elementlerin konsantrasyonlarının belirlenmesi için İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) kullanılmıştır. 20 ml li  çözeltisindeki toplam metal konsantrasyonu, mikrodalga kullanılarak kral suyunda çözünürleştirme ile bulunmuştur. Numunede, ortalama ağırlıkları % 0,12-72,72 arasında değişen Pb, Cu, Al, Zn, Ni, Ti, Fe, Cr, Mg, Ca, Si elementlerinin olduğu tespit edilmiştir ( izelge 2.10). Ayrıca,  alışma kapsamında li  çözeltisi ile metallerin giderilmesi sonrasında geri kazanılan ürüne Fourier Dönüştürülmüş Kızılötesi Spektroskopi (FTIR), Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Termogravimetrik (DTG), X-Işını Kırınım yöntemi (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir. Geri kazanılan pamuğa yapılan termal analiz ile TGA ve DTA eğrileri incelenmiştir. 113-224  C birinci bölgesinde su ve solvent buharlaşması nedeni ile ağırlıkça % 4,6 kayıp olmuştur. 225-292  C ikinci bölgesinde mürekkep organik kalıntıların bozunması nedeniyle % 9,7 ağırlık kaybı olmuştur. 293-402  C üçüncü bölgesinde ise selüloz bozunması nedeni ile % 55,6 ağırlıkça kayıp olmuştur. DTG eğrilerinde ise 345-356  C aralığında azami bozunma g r lm ştir. FTIR analizinde kimyasal bağların ve okunan piklerin selüloz, hemiselüloz ve lignin ile benzer olduğu g r lm ştir. Benzer şekilde, XRD analizinde tipik selüloz yapısına benzer sonuçlar alınmiştir.

Çizelge 2.10 Mısır Lirası banknotunun ICP-OES analizi (Yousef vd. 2019)

Numune	Element (mg/L)										
	Pb	Cu	Al	Zn	Ni	Ti	Fe	Cr	Mg	Ca	Si
1 EGP	0,53	4,14	20,97	1,70	0,57	0,32	5,28	0,10	9,63	164,9	11,40
5 EGP	0,31	4,21	1,95	8,51	5,75	0,25	4,30	-	4,88	121,2	12,84
100 EGP	-	0,65	25,69	8,99	-	0,32	1,68	-	9,55	127,5	12,29
200 EGP	-	0,45	5,08	5,05	3,54	0,64	2,01	0,10	5,10	81,6	7,02

Novais Rodrigues vd. (2019), yaptıkları çalışmada sahte banknotların tespitine yönelik olarak Brezilya banknotlarının Portatif X-Işını Floresans (PXRF) ve Raman Spektroskopisi analizlerini incelemişlerdir. 50 ve 100 Brezilya Reali banknotlarının PXRF analizi neticesinde Ca, Ti ve Cu tespit edilmiştir. Ti dört farklı analiz bölgesinde tespit edilirken, Ca üçüncü ve dördüncü bölgelerde, Cu ise sadece dördüncü bölgede tespit edilmiştir.

Zamalloa Jara vd. (2018), yaptıkları çalışmada sahte banknotların tespitine yönelik olarak Peru banknotlarının Portatif X-Işını Floresans (PXRF) ile analizlerini incelemişlerdir. Analiz neticesinde gerçek banknotlarda Cl, Ti, Zn, Cu, Fe, K, Sr, Mn, Zr, Cr ve S tespit edilmiştir.

Appoloni ve Melquiades (2014), yaptıkları çalışmada sahte banknotların tespitine yönelik olarak Amerikan Doları, Euro ve Brezilya Reali banknotlarının Portatif X-Işını Floresans (PXRF) ile analizlerini incelemişlerdir. Analiz neticesinde numunelerin tamamında Ca, Ti ve Fe tespit edilmiştir. Euro banknotlarda ise farklı olarak itriyum bulunmuştur.

2.8.2 Biyokütlenin gazlaştırılması

Augustine vd. (2021), yaptıkları çalışmada Hindistan'da merkezi olmayan enerji üretiminde kullanılan önemli biyokütle kaynakları arasında yer alan yer fıstığı kabukları ile demlenmiş çay atıklarının eş-gazlaştırmasını incelemişlerdir. Çay atığı ile ilgili yapılan benzer çalışmalarda % 40 oranına kadar eklenen çay atığı karışımları ile ısı

değerde artış gözleendiğinden biyokütle beslemesinde % 20, % 30 ve % 40 oranında atık çay ile çalışılmıştır. Çay atığı ve yer fıstığı kabuğunun nemlendirilmediği durumda homojen olarak karışması mümkün olmadığından karışıma çay atığının ağırlıkça % 10'u kadar nem eklenmiştir. Reaktör olarak yarı endüstriyel tipteki 115 kW aşağı akışlı sabit yataklı gazlaştırıcı kullanılmıştır. 15-21 kg/saat akış hızı ile besleme yapılmıştır. Literatürdeki çalışmalarda, biyokütledaki nem içeriğinin artması ile gazdaki CO oranının azaldığı belirtilmesine rağmen çay atığının yüksek C içermesi nedeniyle nem ile CO oranının arttığı belirtilmiştir. Ayrıca, çay atığı oranının artması ile CO konsantrasyonu artmıştır. Gazlaştırma neticesinde biyokütle kaynağı olarak çay atığı ve yer fıstığı kabuğu kullanılması durumunda oluşan gazdaki CO ve H₂ oranı sadece yer fıstığı kabuğunun kullanılmasına kıyasla artmıştır. Buna ek olarak, çay atığı karışımlarında daha fazla soğuk ve sıcak gaz verimi elde edilmiştir.

Briones-Hidrovo vd. (2021), gazlaştırmanın yakmaya kıyasla çevresel etkisinin değerlendirilmesi amacıyla orman biyokütlesinden elektrik üretimini incelemişlerdir. Sistem sınırları orman yönetimi, toplama-işleme-taşıma ve Rankine çevrimi ile yanma veya entegre gazlaştırma çevriminden (Rankine çevrimine ek olarak Crayton çevrimi içeren) oluşmuştur. Elektrik üretimi aşaması ise elektrik santrali kurulumunu ve işletimini içermiştir. Gazlaştırma prosesi; kurutma, akışkan yatak reaktörde gazlaştırma, sentez gazı temizleme, gaz türbini, atık ısı kazanım kazanı ve buhar türbininden oluşmuştur. Doğrudan yakma ise kabarcıklı akışkan yataklı reaktörde kazan ve buhar türbininde gerçekleşmiştir. Elektrik santrali için 25 yıllık hizmet süresi alınmıştır. Yaşam döngüsü etkisi ReCiPe 2016 modellemesi kullanılarak sağlanmıştır. Çevresel açıdan 8 üzerinden etki seviyeleri incelendiğinde gazlaştırmadan elde edilen EROI (Enerji Yatırım Geri Dönüşü) 3,63 iken yakmada etki seviyesi 5 olmuştur. Gazlaştırma, daha çevreci bir performans göstermiştir. Bu farkın temel sebebi ise yakmadaki kül üretim hızı ve yüksek hava salımı olarak açıklanmıştır.

AlNouss vd. (2020), yaptıkları çalışmada biyokütle karışım oranı, yakıt besleme hızı ve başlangıç yatak sıcaklığı parametrelerinin sentez gazı bileşimine etkileri incelenmiştir. Yüksek enerji kapasitesine sahip sentez gazı üretimi için optimum karışım besleme stoğu araştırılmıştır. Optimizasyon Aspen Plus ile gerçekleştirilmiştir. Besleme olarak gübre,

hurma çekirdeği ve çamur kullanılmıştır. Çamur akışının artması ile CO ve CO₂'e kıyasla H₂ üretiminde artış olmuştur.

Yousef vd. (2020); tekstil atıkları, pamuk sapı, odun, kağıt gibi pamuk temelli atıkların dönüşümünde kullanılan ve ekonomik termokimyasal teknolojiler arasında yer alan piroliz ile ömrünü tamamlamış pamuk temelli banknot atıklarının ekonomiye tekrar kazandırılmasını araştırmıştır. Pilot tesiste 500, 600 ve 700 °C olmak üzere üç farklı piroliz sıcaklığında deneyler gerçekleştirilmiştir. En yüksek yağ verimi 500 °C'de elde edilmiştir. Piroliz sıcaklığına bağlı olarak yüksek kalitede biyo-yag (% 30-40), biyo-gaz (% 40-55) ve çar (% 16-21) elde edilmiş olup ortalama dönüşüm oranı % 79,3-84,4 olmuştur. Bu yöntem ile makine yağı olarak kullanılabilecek çok ucuz yağ elde edilebileceği ve ömrünü tamamlamış pamuk temelli banknot atıklarının ekonomiye kazandırılabilceği sonucuna varılmıştır.

Valin vd. (2019), yaptıkları çalışmada genel olarak plastik, odun, kağıt, tekstil atığı, karton içeren endüstriyel yığınlardan ve mobilya atıklarından hazırlanmış katı yakıtın 40 bar basınca dayanıklı akışkan yatak reaktörde azami 1000 °C'de buhar, N₂+hava karışımındaki gazlaştırma ajanları ile gazlaştırılmasını incelemişlerdir. Üretilen gaz içeriği çevrim içi gaz kromatografi cihazı ile ölçülmüştür. Katran örnekleme ise çözücü olarak izopropil alkol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 857-868 °C sıcaklıktaki gaz veriminin benzer olduğu, sıcaklığın 801 °C'den 908 °C'ye artması ile H₂ ve CO veriminde önemli derecede artış olduğu, CH₄ veriminin 908 °C'de biraz daha fazla olduğu, C fraksiyonunun 801 °C'de % 65 iken 908 °C'de % 78 olduğu gözlenmiştir. H₂ ve CH₄ verimi O₂/C oranının artışı ile azalmıştır. Yakıt tipinin gaz verimine ve birleşimine etkisi de incelenmiştir. Odunsu biyotküle ile hazırlanan katı atıktan türetilmiş yakıt kıyaslanmıştır. Testlerde akışkanlaştırma malzemesi olarak, odunsu biyokütle için silisyum karbür ve diğerleri için ise olivin kullanılmıştır. O₂/C içeriği odunsu biyokütleyle yakın olan katı atıklarda daha fazla H₂ ve CO verimi elde edilmiştir. O₂/C oranı arttıkça H₂ ve CO verimleri azalmıştır. Aromatik halkalarına göre katran başlıca stiren, inden ve naftalin olarak sınıflandırılmıştır. 908 °C'de katrandaki C fraksiyonu % 28 azalmıştır.

Mallick vd. (2020), yaptıkları çalışmada gazlaştırma ajanı olarak sadece hava kullanılarak pilot ölçekte azami kapasitesi 50 kWe olan dolaşımli akışkan yatak reaktörde kömür ve talaşın eş-gazlaştırılması incelenmiştir. Kömür ve biyokütle karışımı kütlece 80:20, 60:40, 40:60 ve 20:80 oranlarında hazırlanmıştır. Gazlaştırma performansı olarak eşdeğerlik oranı, kömür/biyokütle karışım oranı ve gazlaştırma sıcaklığı alınmıştır. Eşdeğerlik oranı artışı ile soğuk gaz verimi de artmıştır. 60:40 kömür/biyokütle karışımında eşdeğerlik oranı 0,29 iken sinerjik etki, alkali ve alkalın minerallerin çar ve katran gazlaştırmasını artırması ile en düşük katran ve en yüksek gaz verimi elde edilmiştir.

He vd. (2019), çar gazlaşma tepkimelerinde torrefikasyonun etkisini incelemişlerdir. Lignoselülozik kaynak olarak kavak kerestesi kullanılmıştır. 200, 250 ve 300 °C olmak üzere üç farklı torrefikasyon sıcaklığında ve 600, 700, 800 ve 900 °C olmak üzere dört farklı piroliz sıcaklığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Düşük sıcaklıklardaki torrefikasyon sonucunda yakıttaki selüloz içeriğinin artmasına rağmen bu durumun çar gazlaştırmasına etkisi az olmuştur. Sert torrefikasyonun, çar gazlaştırma reaktivitesini lignin birikmesinden dolayı azalttığı belirtilmiştir.

Cabuk vd. (2019), torrefikasyona tabi tutulmuş biyokütlenin buhar gazlaştırıcıda hidrojen üretimi için katı yakıt olarak kullanım potansiyelini incelemişlerdir. Linyit ile biyokütle karışımının gazlaşmasında hidrojen üretiminde torrefikasyonun etkisi araştırılmıştır. Ayçiçeği yağı üretiminde yan ürün olan ayçekirdeği keki biyokütle olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, dekarbonize biyokütlenin sonuçları ile kıyaslanmıştır. Torrefikasyon ile yakıt karakteristiğinde gelişme sağlamıştır. Van Krevelen diyagramına göre, 250 °C üzerinde torrefikasyona tabi tutulmuş biyokütlenin karakteristiğinin linyite benzediği belirtilmiştir.

Chai vd. (2019), yeni Ni-CaO-C katalizörü geliştirerek talaş ve düşük yoğunluklu polietilen karışımının iki aşamalı sabit yataklı reaktörde piroliz/gazlaştırmasını incelemişlerdir. Daha yüksek verimde H₂ üretimi, tepkime hızının ve gaz veriminin artırılması amaçları ile kullanılan geleneksel nikel katalizöründen farklı olarak Ni-CaO-C katalizörü geliştirilmiştir. Bu katalizörün aynı zamanda CO₂ adsorpsiyon kapasitesi

ve katalitik aktivitesi incelenmiştir. Optimum işletim şartları için piroliz sıcaklığı 700 °C, reforming sıcaklığı 600 °C ve su injeksiyon akış hızı 5 ml/saat olarak bulunmuştur.

Tian vd. (2018); yaptıkları çalışmada yakıt besleme sistemi, siklon, temizleme sistemi, soğutma sistemi ve gazlaştırma olmak üzere beş ana parçası bulunan akışkan yataklı gazlaştırıcıda gazlaştırma ajanı olarak hava-buhar karışımı ve katalizör olarak dolomit, olivin ve kireç kullanarak katran oluşumunu incelemişlerdir. Yatak malzemesi olarak, uçucu maddelerin yüksek dönüşümü ve ısı transferi özellikleri nedeni ile silis kumu kullanılmıştır. Gazlaştırma ürünleri olan katran, çar ve gaz; gaz karışımındaki partiküllerin giderilmesi amacı ile siklondan geçirilmiştir. Katran kaynaklı problemlerin üstesinden gelinmesi ve gaz akımındaki katran içeriğinin tam olarak ölçülebilmesi için yoğunlaştırıcı sistem yardımı ile üretilen gazdaki katran ayrıştırılarak toplama tankında biriktirilmiştir. Her deneyden sonra yoğunlaştırıcı duvarları, üzerindeki katranın giderilmesi için diklorometan çözücüsü ile temizlenmiştir. Sentez gazının sıcaklığının 175 °C'ye düşürülmesi amacı ile iki adet ısı değiştirici kullanılmıştır. Gazların analizleri gaz kromatografisinde yapılmıştır. Maksimum H₂ mol fraksiyonu dolomit katalizörü ile 1.000 °C sıcaklıkta buhar/biyokütle oranının 1 olduğu durumda elde edilmiştir. Dolomit varlığında; olivin, kireç ve katalizör olmaması durumlarına göre daha az katran ve daha fazla gaz oluşumu sağlanmıştır.

Changchun vd. (2018), yaptıkları çalışmada odun talaşının akışkan yatak reaktörde 700 °C sıcaklıkta su ve azot akışında farklı Fe içeriğindeki Fe/CaO katalizörü ile gazlaştırılmasında katalizöre Fe yüklemesinin etkisini incelemişlerdir. Fe yüklemesinin artması ile sentez gazı veriminde ve özellikle H₂ üretiminde artış olmuştur. 5Fe/CaO katalizörü ile en yüksek verim elde edilmiş olup en yüksek sentez gazı verimi 38,21 mol/kg (biyokütle), H₂ verimi 26,4 mol/kg (biyokütle), alt ısı değeri 8,69 MJ/kg ve gazlaştırma verimi % 49,15 olmuştur. Gazlaştırmada Ca₂Fe₂O₅ etkisinin az olmasına rağmen katran karakingi, CaO deaktivasyonunun önüne geçilmesi ve gazlaşma prosesinde Fe sinterleşmesini engellemesi gibi özellikleri bulunmaktadır.

George vd. (2019), yüksek potasyum içeriği ve hidrojen verimi olan kahve kabuğu ile düşük potasyum ve sodyum içeriğine sahip talaş külü karıştırılarak hazırlanan biyokütlenin akışkan yataklı gazlaştırıcıda gazlaştırılmasını ve aglomerasyonunu incelemişlerdir. Aglomerasyona sebep olan potasyum ve sodyumu az miktarda içeren talaş külünün karıştırılması sayesinde aglomerasyon azalmıştır. Karışımın 0,6 stokiyometrik oranında ve 740 °C sıcaklıkta gazlaşmasında yalnız talaşın gazlaştırılmasına kıyasla % 8 daha fazla H₂ verimi gerçekleşmiştir. Kahve kabuğunun tek başına gazlaştırılmasına kıyasla ise H₂ verimi % 14 azalmıştır. Farklı stokiyometrik oranlı bileşimdeki ve 700-760 °C farklı sıcaklıklardaki hacimsel gaz verimi incelenmiştir. Stokiyometrik oranın artması ile H₂ ve CO verimi azalırken CO₂ verimi artmıştır. Sıcaklık 700 °C'den 760 °C'ye artırıldığında ise H₂ verimi % 21 artış göstermiştir.

Ali vd. (2017) yaptıkları çalışmada, sürüklemeli akışlı gazlaştırıcıda kömür ve biyokütlenin eş-gazlaştırılmasını incelemişlerdir. Çalışmada ticari Aspen Plus yazılımı uygulanarak sürüklemeli akışlı gazlaştırıcı modellenmiştir. Mısır ve Amerikan kömürüne % 10 pirinç sapı eklenerek testler yapılmıştır. Geliştirilen modelde temel olarak, izotermal ve kararlı şartlarda kömür pirolizinin ani gerçekleştiği ve H₂, CO, CO₂, CH₄, H₂O gibi hafif gazların üretildiği varsayılmıştır. Model doğrulaması için Amerikan kömürü ile yapılan test sonuçları literatürdeki sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Literatüre yakın sonuçlar elde edilmiş olup farklı işletim şartlarında farklı karışımdaki yakıtların simüle edilmesinde de kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Gazlaşma sıcaklığının sentez gazı bileşimine etkisi incelenmiş olup gazlaşma sıcaklığı artışı ile endotermik tepkimelerin arttığı belirtilmiştir. Buhar/O₂ oranının artması ile H₂/CO oranı da artmıştır. % 90 Amerikan kömürü ve % 10 pirinç kabuğu kullanıldığında sadece kömür kullanılmasına kıyasla soğuk gaz verimi % 79,61'den % 82,38'e yükselmiştir. % 90 Mısır kömürü ve % 10 biyokütle karışımı kullanıldığında ise soğuk gaz verimi % 85,7 olmuştur.

Jeremias vd. (2017), farklı oranlardaki gazlaştırma ajanlarının (H₂O+O₂, CO₂+H₂O+O₂, CO₂+O₂, N₂+O₂) talaş ile akışkan yataklı reaktörde gazlaştırılmasını incelemişlerdir. Odun talaşı; silika kumu ve dolomit kirecinden oluşan (1:1 ve 3:1 oranında) yatak

malzemeli akışkan yatak reaktörde 850 °C’de gazlaştırılmıştır. Gazlaştırma sonrasında üretilen gaz verimi, su-gaz değişim tepkimeleri nedeni ile değişmiştir. H_2O+O_2 ile gazlaştırma yapıldığında yüksek H_2 ve CO_2 verimi ile düşük H_2O ve O_2 verimi elde edilmiştir. CO_2+O_2 ile gazlaştırma yapıldığında ise H_2O+O_2 ile yapılan gazlaştırma aksine düşük H_2 ve CO_2 verimi ile yüksek H_2O ve O_2 verimi elde edilmiştir. Kalsine dolomit varlığında yapılan gazlaştırmada ise karbon dönüşümü daha fazla gerçekleşmiştir. Bu nedenle dolomitin, katranın gazlaştırılmasında önemli rol oynadığı belirtilmiştir. CO_2+H_2O gazlaştırma ajanı kullanıldığında yüksek konsantrasyondaki katalitik kireç, yüksek karbon dönüşümü sağlamıştır. CO_2+H_2O gazlaştırma ajanlarının birlikte kullanılmasının yüksek katran dönüşümüne katkı sağladığı ve katran reformingi için CaO ile katalizlenen ortamda daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Demirtaş ve Danışmaz (2016), yaptıkları çalışmada çam, ladin odunu, linyit kömürü ve pelet haldeki çam biyokütleyi numune olarak kullanarak, tasarlanan reaktörde gazlaştırma sonrasında gaza ilave olarak katran, kül, kok ve su elde etmeyi amaçlamışlardır. Yakıt içerisindeki nemin hem gazlaştırıcı operasyonunu hem de ürün gazının kalitesini büyük ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Çalışma boyunca ürün gazının kalitesinin neredeyse aynı olduğu ve bunun sebebinin tavsiye edilen iyi akış özelliği olduğu gözlenmiştir. Biyokütlerdeki yüksek uçucu madde içeriğinin ürün gazındaki katran içeriğini artırdığı, biyokütle gazlaştırılmasında kömüre göre daha az katran oluştuğu gözlenmiştir.

Göransson vd. (2015), biyoyakıtlardan akışkan yataklı gazlaştırıcıda yüksek kaliteli sentez gazı üretimindeki en büyük zorluk olan katranın ve metanın reformingini incelemişlerdir. Bu amaçla silika, Fe destekli ve desteksiz olivin katalizör yatak malzemesi kullanarak kabarcıklı ve ikiz akışkan yataklı reaktörde odun peletlerinin gazlaştırılması ile sentez gazı üretimi incelenmiştir. Çalışma neticesinde laboratuvar ölçekli düzenekte, Fe destekli olivin yatak malzemesinin katran ve metan içeriğine ilişkin avantajı tespit edilememiştir.

Ng vd. (2013), akışkan yataklı gazlaştırıcı için geliştirilmiş stokiyometrik denge modeli hazırlamışlardır. Sıcaklık fonksiyonu olan denge sabitinin düzeltme faktörünü içeren model ile sentez gazın bileşiminin tahmininin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Önerilen model, deneysel verilerle doğrulanmıştır. En küçük kareler yöntemi ile hesaplama yapılmıştır. Önerilen termodinamik modelin önceki çalışmalara göre daha iyi sonuç verdiği ve farklı besleme maddelerine göre revize edilebileceği aktarılmıştır.

Baratieri vd. (2010), farklı kalsine dolomit katalizörleri ile akışkan yataklı gazlaştırma sisteminde katran krakingini ve çar dönüşümünü incelemişlerdir. 700-800 °C sıcaklıkta odun biyokütlesinden dolomit katalizörü ile yüksek biyometanol üretimine uygun olan yüksek verimde H_2/CO elde edilebildiği sonucuna varılmıştır.

3. MATERİYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Karakterizasyon çalışmalarında 5 Türk Lirası (TL), deneysel gazlaştırma çalışmalarında ise 5 Türk Lirası (TL) ve 1 Rumen Leyi (RON) banknot numuneleri kullanılmıştır. 5 TL banknotları pamukça ve 1 RON banknotları ise polimerce zengin içeriğe sahiptir.

2009 yılından itibaren tedavülde bulunan 5 Türk Lirası banknotları, % 100 pamuk elyafından üretilmiş olup ofset, intaglio ve numara baskısına ek olarak holografik şerit folyo, emniyet şeridi ve renk değiştiren şerit gibi güvenlik özelliklerini içermektedir (Anonim 2023e).

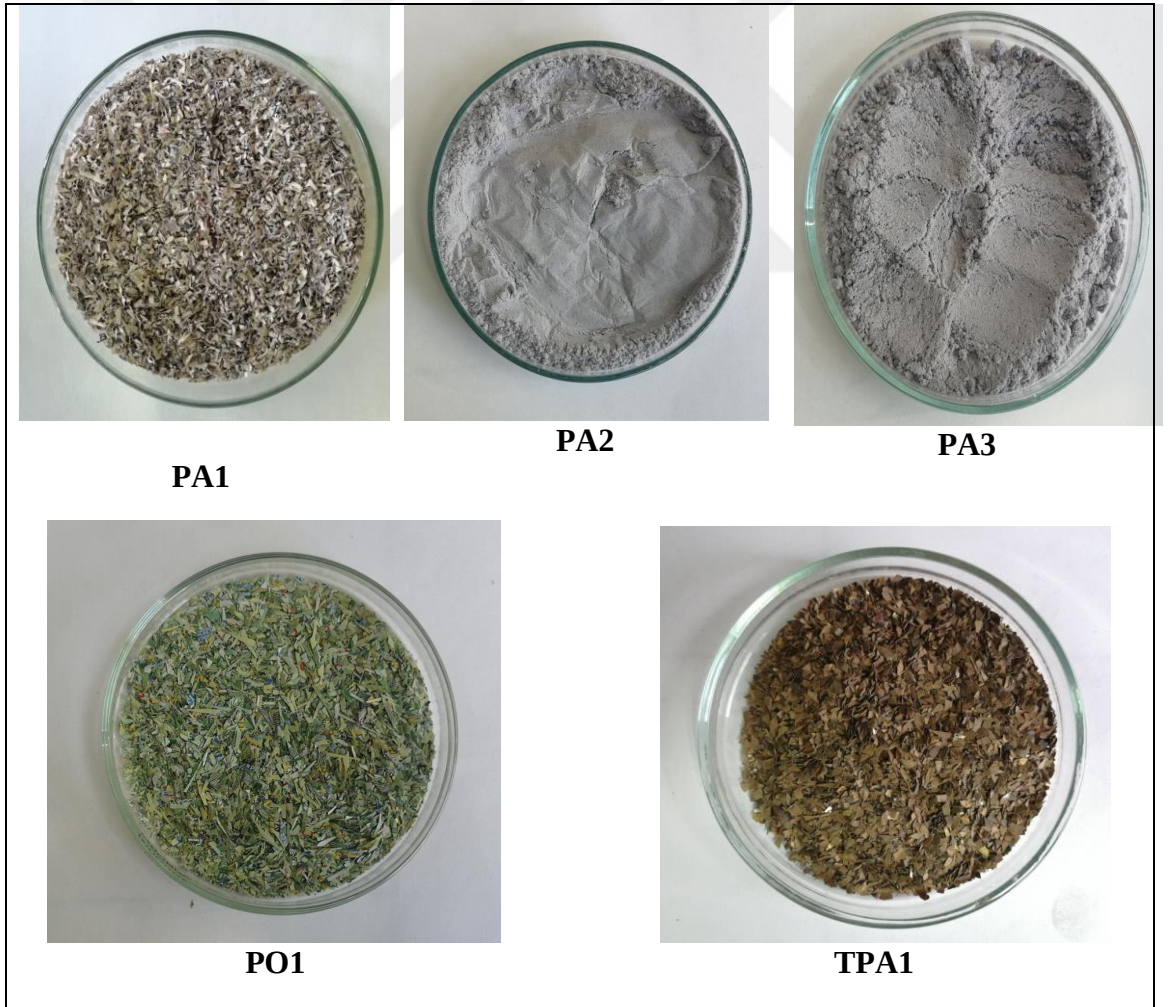
2005 yılından itibaren tedavülde bulunan 1 Rumen Leyi (RON) banknotları ise, polipropilen reçineden üretilmiş olup ofset ve numara baskısına ek olarak emniyet şeridi ve renk değiştiren şerit gibi güvenlik özelliklerini içermektedir (Anonymous 2023e).

Parçacık boyutlarına göre örneklerin sınıflandırılması için Tyler standardında açıklıkları 75, 150, 300, 800 ve 1.180 μm olan beş adet elek kullanılmıştır. Küçük parçacıklar haline getirilen banknotlar elekten geçirildikten sonra iki elek arasında kalan numunelerin parçacık çapları, elek açıklıklarının aritmetik ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

Torrefikasyon ön işleminde; gazlaştırma deneylerinin gerçekleştirildiği reaktörde 25 g numune inert gaz (N_2 : % 99,9) ile 250 °C sıcaklıkta 10 dakika süreyle torrefike edilmiştir. Karakterizasyon/Deneysel çalışmalarda kullanılan numuneler Çizelge 3.1’de ve numunelerin görselleri ise Şekil 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Karakterizasyon/Deneysel çalışmalarda kullanılan numuneler

Banknot Örneği	Numune Kodu	Ortalama Parçacık Çapı	Elek Açıklıkları
5 Türk Lirası	PA (Pamuk)	1-2 mm	-
	PA1 (Pamuk-1)	890 μm	800-1180 μm
	PA2 (Pamuk-2)	225 μm	150-300 μm
	PA3 (Pamuk-3)	112,5 μm	75-150 μm
	TPA1 (Torrefike PA1)	890 μm	800-1180 μm
1 Rumen Leyi	PO (Polimer)	1-2 mm	-
	PO1 (Polimer-1)	890 μm	800-1180 μm



Şekil 3.1 Hazırlanan banknot numuneleri

3.2 Karakterizasyon

Pamuk içeriği zengin olan 5 Türk Lirası banknot numunelerine (PA) yapılan analizler Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2 Karakterizasyon testleri

3.2.1 Fiziksel özellik

Yoğunluk; bir banknot örneğinin hacim ve ağırlığı ile hesaplanmıştır. Gramaj; ISO 536 (Kağıt ve karton-Gramaj tayini) standardına göre numunenin ağırlığının (g) alanına (m²) bölünmesiyle hesaplanmıştır (Anonim 2002). Kalınlık ise ISO 534 (Kağıt ve karton-Kalınlık, yoğunluk ve özgül hacim tayini) standardına göre dijital kalınlık ölçer cihazı ile ölçülmüştür (Anonim 2012).

3.2.2 Kısa analiz

ASTM D7582 (Makro Termogravimetrik Analiz ile Kömür ve Kok Kısa Analizi için Standart Test Yöntemi) standardına göre Precisa prepAsh cihazı ile kısa analiz, Ege Üniversitesi Biyokütle Enerji Sistemleri ve Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezinde gerçekleştirilmiştir.

Nem tayini; krozeye yerleştirilen numunenin kurutma gazı ile 107±3 °C'de numune ve kroze sabit bir kütleye ulaşınca kadar ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Uçucu bileşen analizi, 950±20 °C fırın sıcaklığında, inert atmosferin etkisi ile uçucu maddelerin

uzaklaştırılması sonucunda gerçekleşen ağırlık kaybı ile yapılmıştır. Kül miktarı ise, numune ve krozenin 750 ± 15 °C fırın sıcaklığında hava ortamında numune ve kroze sabit ağırlığa gelinceye kadar ısıtılmasıyla belirlenmiştir (Anonymous 2023f).

3.2.3 Isıl değer

ASTM D5865 (Kömür ve Kok Üst Isıl Değer için Standart Test Yöntemi) standardına göre PARR 6300-USA cihazı ile ısıl değer analizi, Ege Üniversitesi Biyokütle Enerji Sistemleri ve Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezinde gerçekleştirilmiştir. Isıl değer, kalorimetre bombasında 1 g numunenin 30 bar atmosferde yakılması sonucunda açığa çıkan ısı kullanılarak hesaplanmıştır (Anonymous 2019c).

3.2.4 Kimyasal bileşim

Ankom Filter Bag yöntemi ile selüloz, hemiselüloz ve lignin tayini, Ege Üniversitesi Biyokütle Enerji Sistemleri ve Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezinde gerçekleştirilmiştir. 25 µm gözenek çapına sahip, üç boyutlu filtrasyon matrisi olarak tasarlanan ve azot içermeyen filtre torbasında numunenin parçalanması sonrasında kalan organik kalıntılar ile analiz gerçekleştirilmiştir.

3.2.5 Elementel analiz

ASTM D5373 (Kömür-Kok Analiz Numunelerinde ve Kömür-Karbon Analiz Numunelerinde Karbon-Hidrojen ve Azot Tayini için Standart Test Yöntemi) standardına göre Leco Truspec CHNS elementel analiz cihazı ile elementel analiz, Ege Üniversitesi Biyokütle Enerji Sistemleri ve Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezinde gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz, numunenin yüksek sıcaklıktaki fırında oksijen akışında C, H ve O'ın yanması ile oluşan CO₂, H₂O ve NO_x gazlarının kantitatif dönüşümü temelinde gerçekleştirilmiştir. Oksijen, toplam farktan hesaplanmıştır (Anonymous 2021c).

3.2.6 Ağır metal bileşimi

Numunelerde yaş yakma işlemi ile yakma sonrasında İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) cihazında mikrodalga destekli Aqua Regia (Kral Suyu) yöntemi ile element analizi, Hitit Üniversitesi Bilimsel Teknik Uygulama ve Araştırma Merkezinde gerçekleştirilmiştir. Numunenin asitlerle parçalanması esasına dayanan yaş parçalama yöntemiyle numunenin yakılması sonrasında cihazdan değerler alınmıştır.

3.2.7 Termal analiz

Birçok termal analiz yöntemi olmakla birlikte numunelerin kimyasal özelliklerinin incelenebildiği üç ana metot bulunmaktadır. Bunlar; kütle değişimini esas alan TGA (Termogravimetrik Analiz), sıcaklık değişimini esas alan DTA (Diferansiyel Termal Analiz) ve DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)'dir.

Termogravimetrik analizde (TGA) kontrollü atmosferdeki numunenin kütesinin değişimi, sıcaklık veya zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Numune kütesinin, zamanın fonksiyonu olarak çizilen grafiğine “termogram” veya “termal bozunma eğrisi” denir. Ticari TGA cihazları, hassas mikro terazi, fırın, inert veya reaktif gaz sağlayan temizleme gazı sistemi ve veri toplama/işlemi için bilgisayar sistemi olmak üzere dört ana üniteden oluşmaktadır.

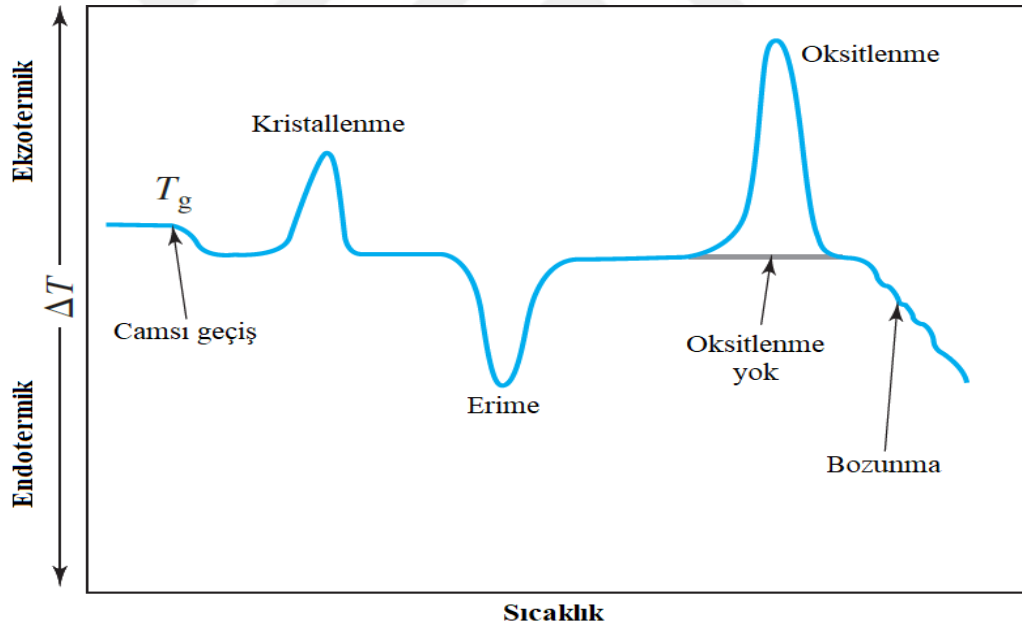
Diferansiyel termal analiz (DTA); numune ve referans malzeme arasındaki sıcaklık farkının kontrollü bir sıcaklık programında iken sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniktir. Genellikle sıcaklık programı, numune sıcaklığının (T_s) zamanla doğrusal olarak artacak şekilde numunenin ve referans malzemenin ısıtılmasını içerir. Numune ve referans malzeme arasındaki sıcaklık farkı (DT) numune sıcaklığına karşı grafiğe geçirilerek farklı termogramlar elde edilir.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), numune ve referans malzeme arasındaki ısı akışı farkının ölçülmesi esasına dayanan nicel bir tekniktir. DSC ve DTA sıcaklık programı açısından birbirine benzerken DSC, DTA'dan farklı olarak enerji farkının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntemdir.

Termogravimetrik analiz cihazı ile belirli sıcaklıklardaki kütle kaybına neden olan türler belirlenememekte olup bu bilginin elde edilebilmesi için termogravimetrik analiz cihazı sıklıkla Fourier Dönüştürülmüş Kızılötesi Spektroskopi (FTIR) veya Kütle Spektrometresine (MS) bağlanmaktadır (Skoog vd. 2016).

TA Instruments SDT 650 Simultane DSC/TGA cihazı ile 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 °C olmak üzere 6 farklı ısıtma hızında 25-1000 °C sıcaklık aralığında azot ortamında Simultane Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Termogravimetrik Analizi, ODTÜ Merkezi Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

DSC eğrilerinden elde edilen endotermik değerler; T_g (camsı geçiş sıcaklığı) ve T_m (erime sıcaklığı); ekzotermik değerler ise kristallenme ve oksitlenme sıcaklıkları olarak verilmektedir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 DSC eğrisinde sıcaklığa bağlı faz değişimleri (Skoog vd. 2016)

3.2.8 Termal bozunma kinetiği

Termogravimetrik analiz, gazlaştırma kinetiğinin araştırılması için kanıtlanmış bir metottur (He vd. 2019). Termal bozunma tepkimelerinin ve kinetik parametrelerinin

incelenmesi için izotermal olmayan çeşitli kinetik yöntemler kullanılmaktadır (Zhang 2020). Termal bozunma, termal analizden elde edilen veriler kullanılarak Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) kinetik yöntemleri (Çizelge 3.2) ile incelenmiştir.

Çizelge 3.2 İzotermal olmayan kinetik yöntemler (Yousef vd. 2020)

Yöntem	Formül
Kissinger	$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_m}$
Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	$\ln\beta = \left(\frac{\ln AE_a}{Rf(y)}\right) - 5.335 - \frac{1.051E_a}{RT}$
Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a f(y)}\right) - \frac{E_a}{RT}$

3.2.9 FTIR analizi

Fourier Dönüştürülmüş Kızılötesi Spektroskopi (FTIR), saf bileşiklerin tespiti için kullanılan belirli ışık dalga boylarında grupların gerilme ve esneme yoluyla titreşimleri ile moleküller içerisindeki fonksiyonel grupların tanımlandığı bir teknik olup karışımlar için sınırlı veri verebilmektedir. Bazı kısımları numuneye özel olan ve parmak izi bölgesi olarak da adlandırılan FTIR spektrumunu oluşturmak için titreşimler ve bunların yoğunlukları (% iletim) ışık frekansına (cm^{-1}) karşı grafiğe geçirilir (Daéid 2005).

Perkin Elmer STA 6000 Simultane cihazı ile 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 °C olmak üzere 6 farklı ısıtma hızında 30-950 °C sıcaklık aralığında azot ortamında Simultane Termogravimetrik Analiz ve Kızıl Ötesi Spektrometre (TGA-FTIR) analizi (40-4000 cm^{-1}), ODTÜ Merkezi Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

$$y_{\text{Hava}} + y_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \quad (3.1)$$

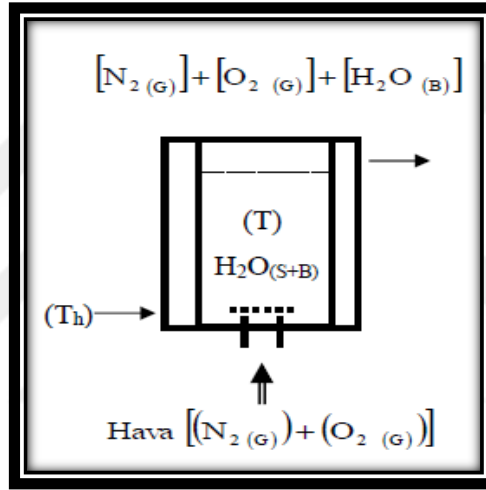
$$\log_{10} (P_{\text{H}_2\text{O}}) = 8,07131 - \frac{1730,630}{(233,426 + T)} \quad (\text{Antoine denklemi}) \quad (3.2)$$

$$\frac{y_{\text{N}_2}}{y_{\text{O}_2}} = \frac{0,79}{0,21} = 3,76 \quad (3.3)$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} + (3,76 y_{\text{O}_2} + y_{\text{O}_2}) = 1 \quad (\text{Çıkış akımı}) \quad (3.4)$$

$$25 y_{\text{O}_2} + (3,76 y_{\text{O}_2} + y_{\text{O}_2}) = 1 ; y_{\text{O}_2} = 0,033 ; y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,839 \quad (y_{\text{H}_2\text{O}} = 25 y_{\text{O}_2}) \quad (3.5)$$

$$\log_{10} (760 \times 0,033 \text{ mmhg}) = 8,07131 - \frac{1730,630}{(233,426 + T)} ; T = 92,6 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (3.6)$$



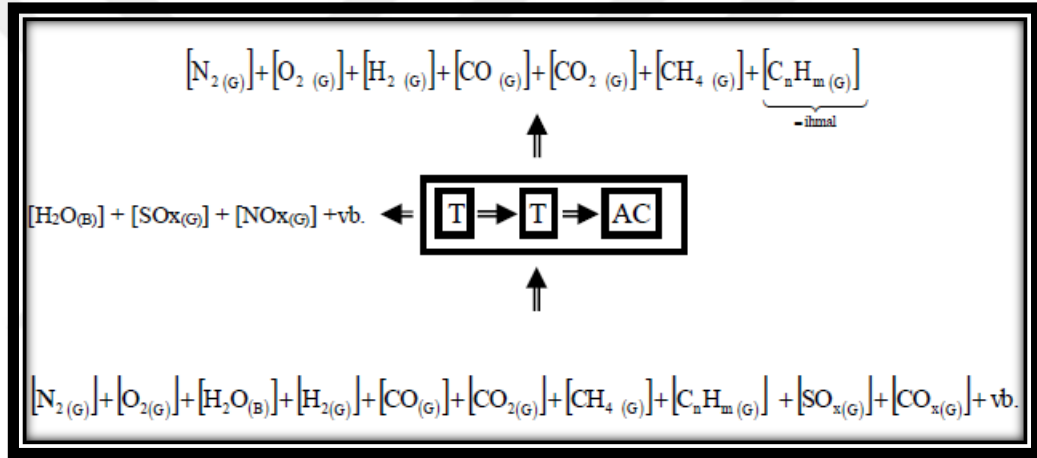
Şekil 3.5 Kabarcık kolon

Su buharı-hava karışımının hacimsel akış hızları, numune parçacıklarının akışkan yataktan elütrasyonunun ve buna bağlı olarak ısı verim kaybının önüne geçilmesi için $U_0 = U_{mf}$ (Boş kolon bazlı hız=Minimum akışkanlaşma hız) işletme hızına ayarlanmıştır (Ishikura vd.1983). Minimum akışkanlaştırma hızı, Eşitlik (3.7)'de verilen Wen & Yu bağıntısı ile hesaplanmıştır (Kunii ve Levenspiel 1969).

$$U_{mf} = \frac{\mu_g}{(\rho_g \times dv_{ort})} \times \left[(1135,7 + 0,0408 \times Ar)^{0,5} - 33,7 \right] \quad (3.7)$$

750 mm yüksekliğe, 50 mm iç çapa sahip olan ve paslanmaz çelik bir borudan üretilen akışkan yatak reaktörün girişinde ön ısıtma bölgesinin üzerinde 200 mesh açıklığında

gaz dağıtıcı yer almaktadır. Gaz akışında kararlı duruma ulaşıldığında 3 g numune, reaktör girişinden beslenerek yatağa verilmiştir. Gazlaştırma deneylerindeki banknot numuneleri C kaynağı, hava/su buharı ise gazlaştırma ajanı olarak kullanılmıştır. İşletme süresi 600 s olarak belirlenmiş olup gaz analiz cihazında ölçülen çıkış gazlarının konsantrasyonlarının işletme süresi sonunda ilk değerlerine yaklaşılarak kararlı duruma geldiğinde deney sonlandırılmıştır. Reaktör sıcaklığı NiCr/Ni (K tipi) termočift ile ölçülmüştür. Reaktör çıkışındaki gazlar, gaz analiz cihazına girmeden önce kükürt oksitler (SO_x) ve azot oksitler (NO_x) gibi istenmeyen bileşenlerinden arındırılması için su tuzağı ve aktif karbon dolgulu yatağın yer aldığı şartlandırma biriminden (Şekil 3.6) geçirilmiştir.



Şekil 3.6 Şartlandırma ünitesi

Gaz analiz cihazından (GASBOARD-3100P), N-DIR detektörü, termal iletkenlik dedektörü ve elektrokimyasal dedektör ile eş zamanlı olarak CO, CO₂, CH₄, H₂ ve O₂ ham mol kesri (% y_i) değerleri alınmıştır. Gerçekleştirilen deneyler için işletim şartları Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3 Gazlaştırma deneylerindeki işletim şartları

Yatak malzemesi (Geldart 1986)	Geldart B grubu (150-1.000 μm) numune parçacıkları (PA, PO)
Akışkan Yatak Reaktör: ϕ (D×H)	50×750 mm
İşletme süresi (t_{∞})	600 s
Reaktör parçacık yüklemesi (m_{numune})	3 g
Parçacık yoğunluğu (ρ_{numune})	PA: 850 kg/m ³ , PO: 950 kg/m ³
Basınç (P)	101,3 kPa (Atmosferik)
Hava akış hızı	$1,9 \times 10^{-7} \leq Q_{\text{hava}}, \text{m}^3/\text{s} \leq 5,3 \times 10^{-5}$
Reaktör sıcaklık aralığı	$673 \leq T, \text{K} \leq 1073$
Beslenen H ₂ O-O ₂ oranı aralığı	$1 \leq \text{H}_2\text{O}/\text{O}_2, \text{v/v} \leq 25$
Yüklenen parçacık çapı	$112,5 \leq d_p, \mu\text{m} \leq 890$

Gazlaştırma esnasında çeşitli endotermik ve ekzotermik tepkimeler gerçekleşmektedir. Temel gazlaştırma tepkimeleri Çizelge 3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3.4 Temel gazlaştırma tepkimeleri (Kumar vd. 2009)

Kısmi yanma tepkimesi	$2\text{C} + \text{O}_2 \Leftrightarrow 2\text{CO}$
Tam yanma tepkimesi	$\text{C} + \text{O}_2 \Leftrightarrow \text{CO}_2$
Metanlaşma tepkimesi	$\text{C} + 2\text{H}_2 \Leftrightarrow \text{CH}_4$
Su-gazı “Shift” tepkimesi	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
Su buharı reformasyon tepkimesi	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$
Su-gazı tepkimesi	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$
Boudouard tepkimesi	$\text{C} + \text{CO}_2 \Leftrightarrow 2\text{CO}$

Reaktör sıcaklığı, numune parçacık boyutu, beslenen su buharı-hava oranı, pamuk ve polimer temelli numunelerin eş-gazlaştırması, numuneye torrefikasyon ön işlemi

uygulanması parametrelerinin sentez gazı bileşimine etkisinin incelenmesine yönelik deneysel koşullar Çizelge 3.5’te verilmiştir.

Çizelge 3.5 Deneysel işletim parametreleri ve koşullar

Parametre	Numune Kodu	Parçacık çapı (µm)	Reaktör Sıcaklığı (°C)	Beslenen H ₂ O-O ₂ oranı
Reaktör sıcaklığı	PA1	890	400	25
			500	
			600	
			700	
			800	
Numune parçacık boyutu	PA1	890	800	25
	PA2	225		
	PA3	112,5		
Beslenen su buharı/hava oranı	PA1	890	800	25
				10
				5
				1
Numuneye torrefikasyon ön işlemi uygulanması	TPA1	890	800	25
Pamuk ve polimer temelli numunelerin eş-gazlaştırılması (ağırlıkça %)	PA1:PO1 (75:25) PA1:PO1 (50:50)	890	800	25

3.4 Modelleme

Modelleme çalışmalarında, maksimum CO, CO₂, H₂ ve CH₄ mol kesirlerinin elde edildiği işletim şartlarına ait deneysel veriler (Çizelge 3.6) kullanılmıştır.

Çizelge 3.6 Maksimum CO, CO₂, H₂ ve CH₄ mol kesirlerinin elde edildiği işletim şartları

Sentez Gazı Bileşeni	Maksimum Mol Kesrinin Elde Edildiği İşletim Şartları			
	Numune Kodu	Parçacık çapı (µm)	Reaktör Sıcaklığı (°C)	Beslenen H ₂ O-O ₂ oranı
CO	PA1	890	600	25
CO ₂	PA2	225	800	25
H ₂	PA3	112,5	800	25
CH ₄	PA1:PO1 (50:50)	890	800	25

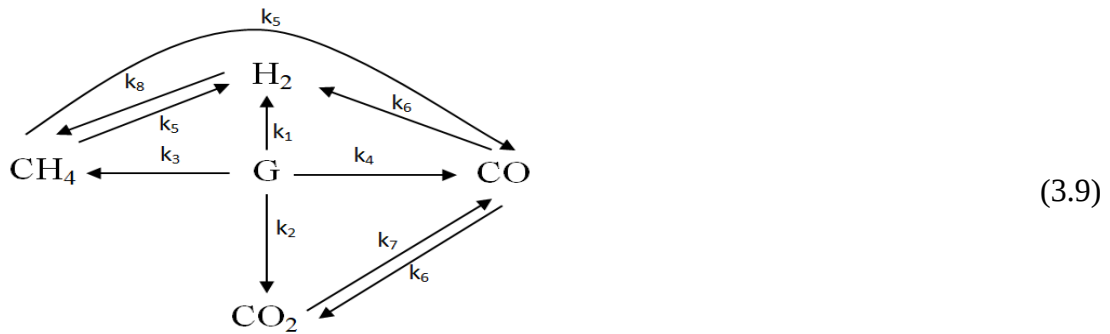
Deney düzeneğindeki örnek alma noktası ile analiz cihazı arasındaki mesafeden kaynaklanan, deneysel verilerdeki kalma süresi dağılımı etkisinin ortadan kaldırılması için Eşitlik (3.8)'de verilen Gauss eğri uydurma metodu (Peak Gaussian Curve Fitting) ile Gauss eğrileri ve verileri elde edilmiştir.

$$y = ae^{\left(-0,5\left(\frac{x-x_0}{b}\right)^2\right)} \quad (3.8)$$

Burada,

- y : Gauss fonksiyonu, f (x)
- x_0 : Pik merkezi konumu
- a : Eğri pik yüksekliği
- b : Standart sapma

Modelleme çalışmaları kapsamında, banknot numunelerinin gazlaşma mekanizmaları üzerine tersinir ve/veya tersinmez basamaklar içeren birinci mertebeden lineer kesikli zaman modeli (3.9) önerilmiştir. Önerilen model; gaz karışımı (G), CO, CO₂, H₂ ve CH₄ tepkime basamaklarını içermektedir. Modelin, deneysel verilere uygunluğu ve tepkime hız sabitleri Kalman filtresi kullanılarak MATLAB’da yazılmış programla (Ek) belirlenmiştir. Tam karışmalı yarı-kesikli reaktör için gaz fazı ürünlerinin kinetiği incelenmiştir. Bu model; oluşan gaz karışımı (G) içerisindeki CO, CO₂, H₂ ve CH₄ bileşenlerinin dönüşümlerinde; su buharı reformasyon tepkimesi (k_5), Su-gazı “Shift” tepkimesi (k_6), Boudouard tepkimesi (k_7) ve Metanlaşma tepkimesinin (k_8) sadece tersinmez basamaklarını öngörmektedir.



Bu modele göre tepkime hız ifadeleri (3.10-3.14) denklemleri ile belirtilmiştir.

$$\frac{dG}{dt} = [-(k_1 + k_2 + k_3 + k_4)G] - \frac{1}{\tau}G \quad (3.10)$$

$$\frac{dCO}{dt} = [k_7CO_2 + k_4G + k_5CH_4 - k_6CO] - \frac{1}{\tau}CO \quad (3.11)$$

$$\frac{dCO_2}{dt} = [k_2G + k_6CO - k_7CO_2] - \frac{1}{\tau}CO_2 \quad (3.12)$$

$$\frac{dH_2}{dt} = [k_1G + k_6CO + k_5CH_4 - k_8H_2] - \frac{1}{\tau}H_2 \quad (3.13)$$

$$\frac{dCH_4}{dt} = [k_3G + k_8H_2 - k_5CH_4] - \frac{1}{\tau}CH_4 \quad (3.14)$$

Her bir model için elde edilen analitik çözümler Gauss eğrileri ile belirlenen verilere ayrı ayrı uydurularak ve Kalman filtresi kullanılarak, MATLAB (ver 7.11, The MathWorks Inc. Natick, MA, USA) bilgisayar programında tepkime hız sabitleri belirlenmiştir. Gauss eğrileri verileri ile modelden hesaplanan değerlerin kareleri farkları toplamı Eşitlik (3.15) ile hesaplanmıştır. Modelleme çalışmalarında, veri setinin ve gaz oluşum piklerinin yoğunluğu nedeniyle 0-300 s işletim süresine ait veriler kullanılmıştır.

$$\sum_i (y_{m_i} - y_{e_i})^2 = (CO_m - CO_e)^2 + (CO_{2m} - CO_{2e})^2 + (H_{2m} - H_{2e})^2 + (CH_{4m} - CH_{4e})^2 \quad (3.15)$$

Burada,

y_{m_i} ve y_{e_i} : Modelden ve Gauss eğrisinden hesaplanan değerler

CO_m ve CO_e : Modelden ve Gauss eğrisinden hesaplanan CO mol kesirleri

CO_{2m} ve CO_{2e} : Modelden ve Gauss eğrisinden hesaplanan CO₂ mol kesirleri

$H_{2m} - H_{2e}$: Modelden ve Gauss eğrisinden hesaplanan H₂ mol kesirleri

$CH_{4m} - CH_{4e}$: Modelden ve Gauss eğrisinden hesaplanan CH₄ mol kesirleri

400, 500, 600, 700 ve 800 °C olmak üzere 5 farklı sıcaklıkta, 890 µm ortalama parçacık boyutunda pamuk temelli numunenin (PA1) sisteme yüklenmesi ve H₂O/O₂=25 oranında su buharı-hava karışımının beslenmesi ile gerçekleştirilen gazlaşmaştırma deneylerine ait veriler kullanılarak önerilen model ile tepkime hız sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplanan tepkime hız sabitleri ve sıcaklık verileri kullanılarak Arrhenius eşitliği (3.16) ile aktivasyon enerjisi (E_a) ve frekans faktörü (k₀) belirlenmiştir.

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln(k_0) \quad (3.16)$$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 Karakterizasyon

Pamuk içeriği zengin olan 5 TL ve polimer içeriği zengin olan 1 RON banknot örneklerinin fiziksel özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Numunelerin fiziksel özellikleri

Kalınlık (µm)		Gramaj (g/m ²)		Yoğunluk (g/cm ³)	
5 TL	1 RON	5 TL	1 RON	5 TL	1 RON
116	96	98,5	90,8	0,85	0,95

Pamuk içeriği zengin olan 5 TL banknot örneğinin kısa analiz, ısı değer, kimyasal bileşim ve elementel analiz sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 5 TL banknot örneğinin karakterizasyon analizi

Kısa Analiz (Ağırlıkça %)				Kimyasal Bileşim (Ağırlıkça %)			Isıl Değer (MJ/kg)		Elementel Analiz (Ağırlıkça %)				
							Üst	Net					
Nem	katı	Kül	Sabit	Selüloz	Hemiselüloz	Lignin	ısı	ısı	C	H	N	S	O*
	madde		karbon				değer	değer					
3,63	81,12	4,83	10,41	71,82	2,83	17,64	17,42	15,96	38,95	6,70	0,65	-	53,70

$$*\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S)$$

Pamuk içeriği zengin banknot örneği, düşük konsantrasyonlarda nem, kül, hemiselüloz, Kükürt (S), Azot (N) içermekte olup yüksek ısı değere, Karbon (C), Oksijen (O), Hidrojen (H), selüloz ve lignin konsantrasyonlarına sahiptir.

Her bir elementin molü için 100 g biyokütle temel alınarak yapılan hesaplama Eşitlik (3.16-3.19)’da verilmiştir.

$$N \text{ mol} = 0,650 \text{ g} \times (1 \text{ mol N} / 14,0067 \text{ g N}) = 0,046 \text{ mol} \quad (3.16)$$

$$C \text{ mol} = 38,950 \text{ g} \times (1 \text{ mol C} / 12,0100 \text{ g C}) = 3,243 \text{ mol} \quad (3.17)$$

$$H \text{ mol} = 6,704 \text{ g} \times (1 \text{ mol H} / 1,0080 \text{ g H}) = 6,650 \text{ mol} \quad (3.18)$$

$$O \text{ mol} = (100 - 38,950 + 6,704 + 0,650) \text{ g} \times (1 \text{ mol O} / 16,0000 \text{ g O}) = 3,356 \text{ mol} \quad (3.19)$$

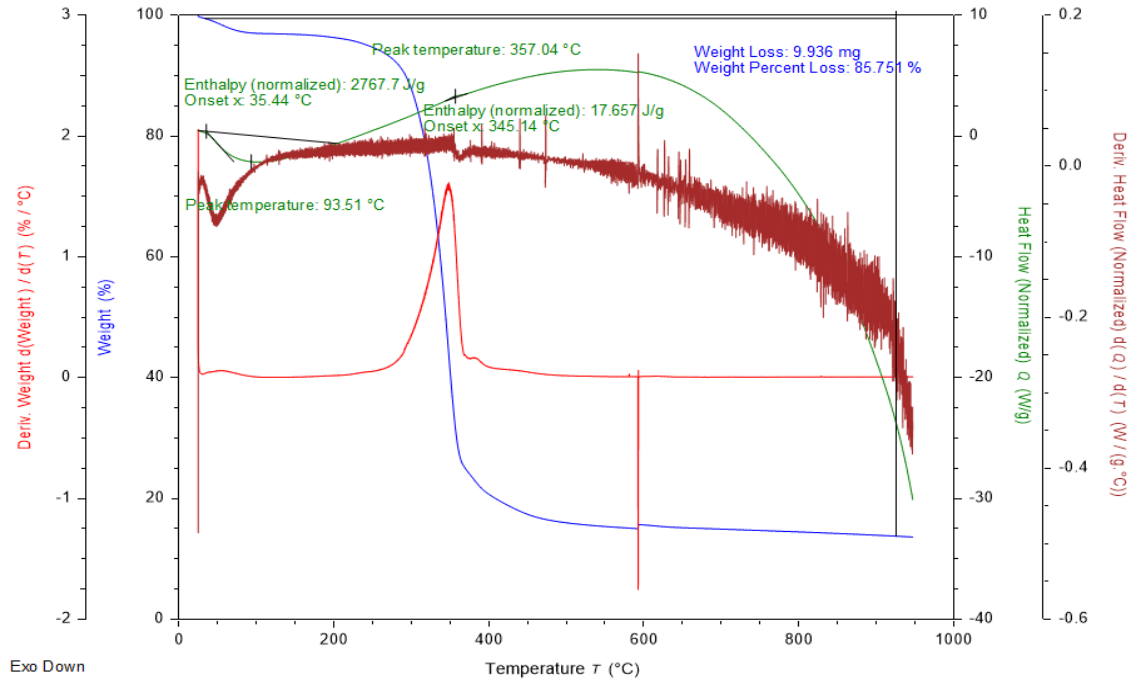
Biyokütlenin kapalı formülü $\text{CH}_{2,05}\text{O}_{1,03}\text{N}_{0,014}$ olarak belirlenmiştir. Analizde tespit edilemeyen S ve eser miktarda bulunan N ihmal edildiğinde ise kapalı formül $\text{CH}_{2,05}\text{O}_{1,03}$ olmuştur. Pamuk içeriği zengin olan 5 TL banknot örneği, aralarında geçiş metalleri de olan Çizelge 4.3'te verilen çeşitli elementleri içermektedir.

Çizelge 4.3 5 TL banknot örneğinin ağır metal içeriği (ppm)

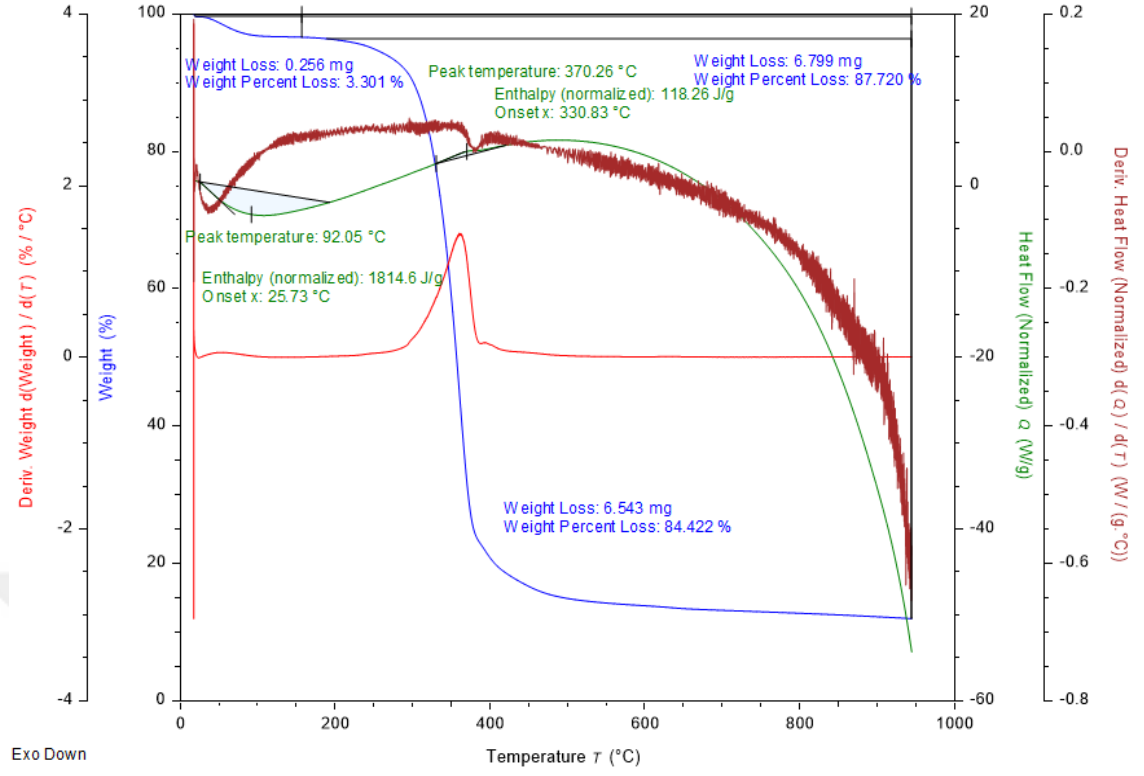
Al	Fe	Na	K	Mg	B	Cu	Ba	Zn	Co	Cr	Ag	Cd	Ni	Pb
537,625	529,15	295,1	170,9	151,75	22,085	16,895	13,37	12,515	73,475	5,005	-	-	-	-

4.2. Termal Analiz

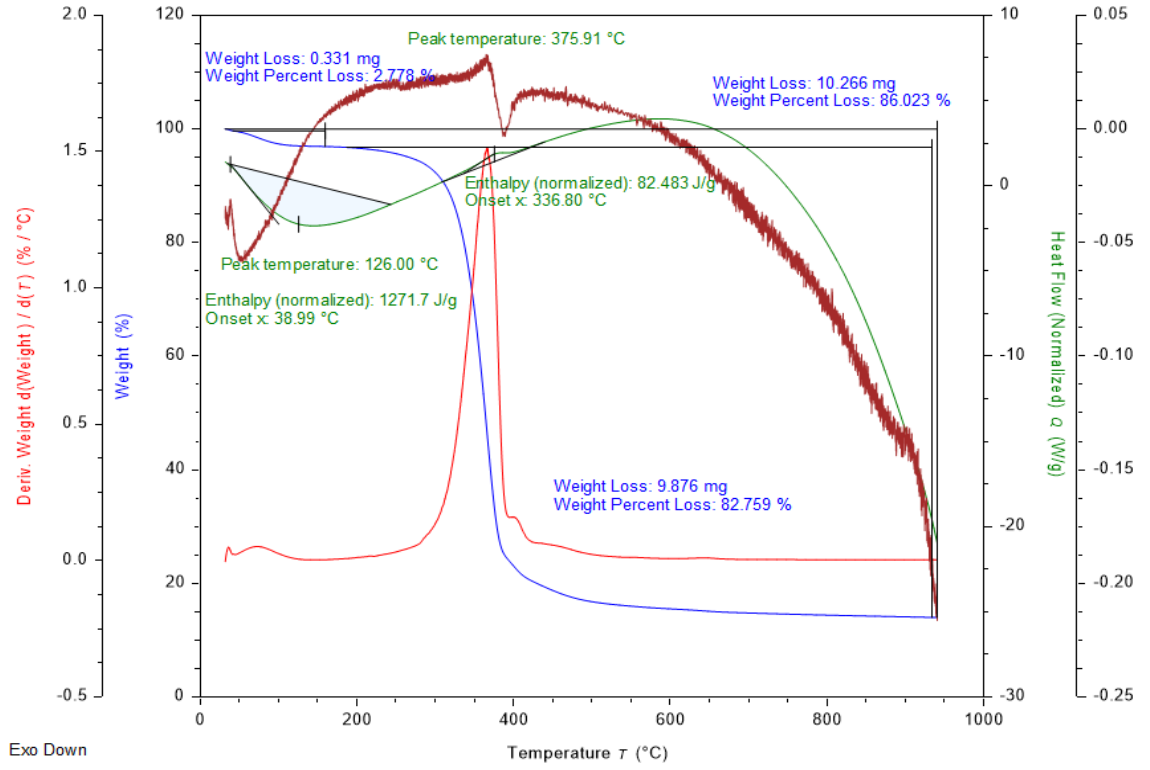
Pamuk içeriği zengin olan 5 TL numunesinin, farklı ısıtma hızlarındaki TGA, DTG ve DSC eğrileri Şekil 4.1-4.6'da verilmiştir.



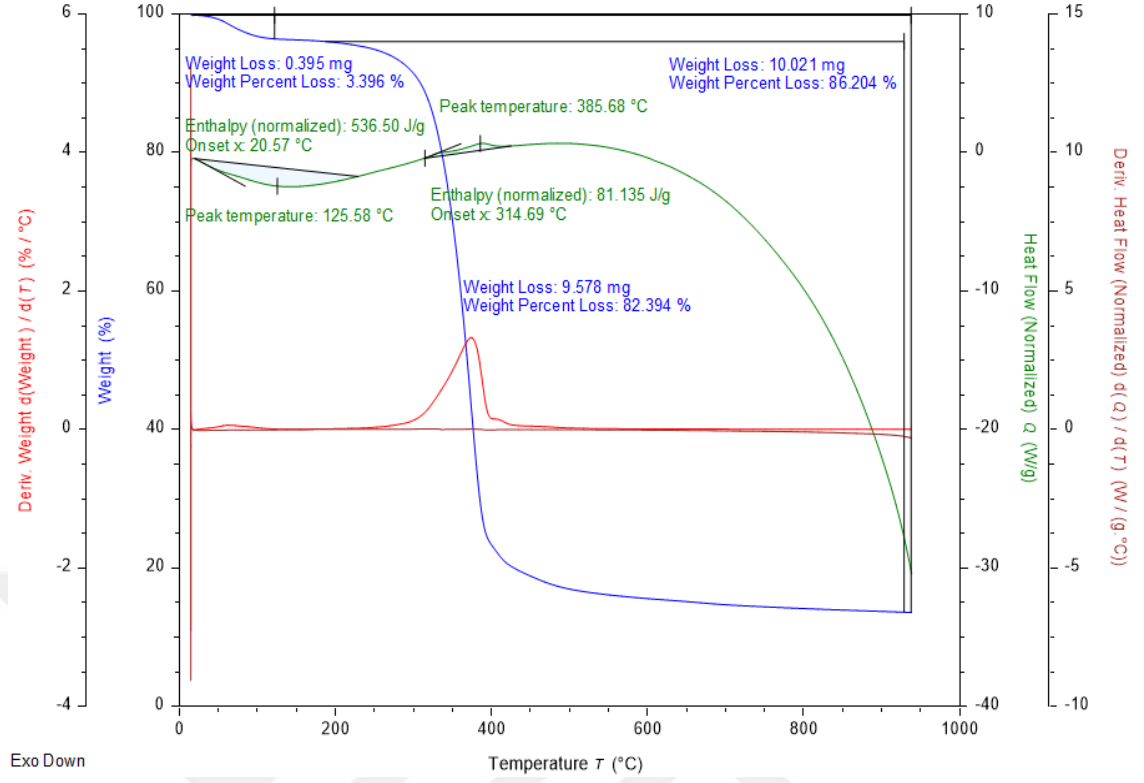
Şekil 4.1 5 °C ısıtma hızında TGA, DTG ve DSC eğrileri



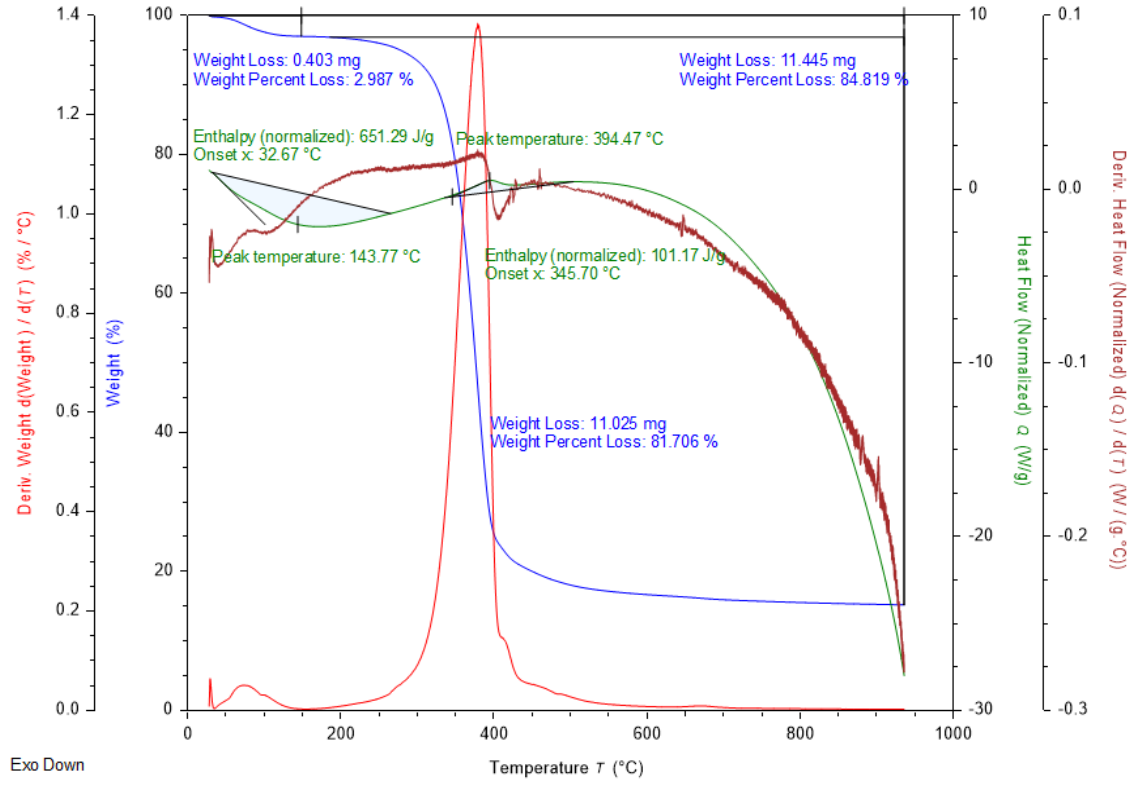
Şekil 4.2 10 °C ısıtma hızında TGA, DTG ve DSC eğrileri



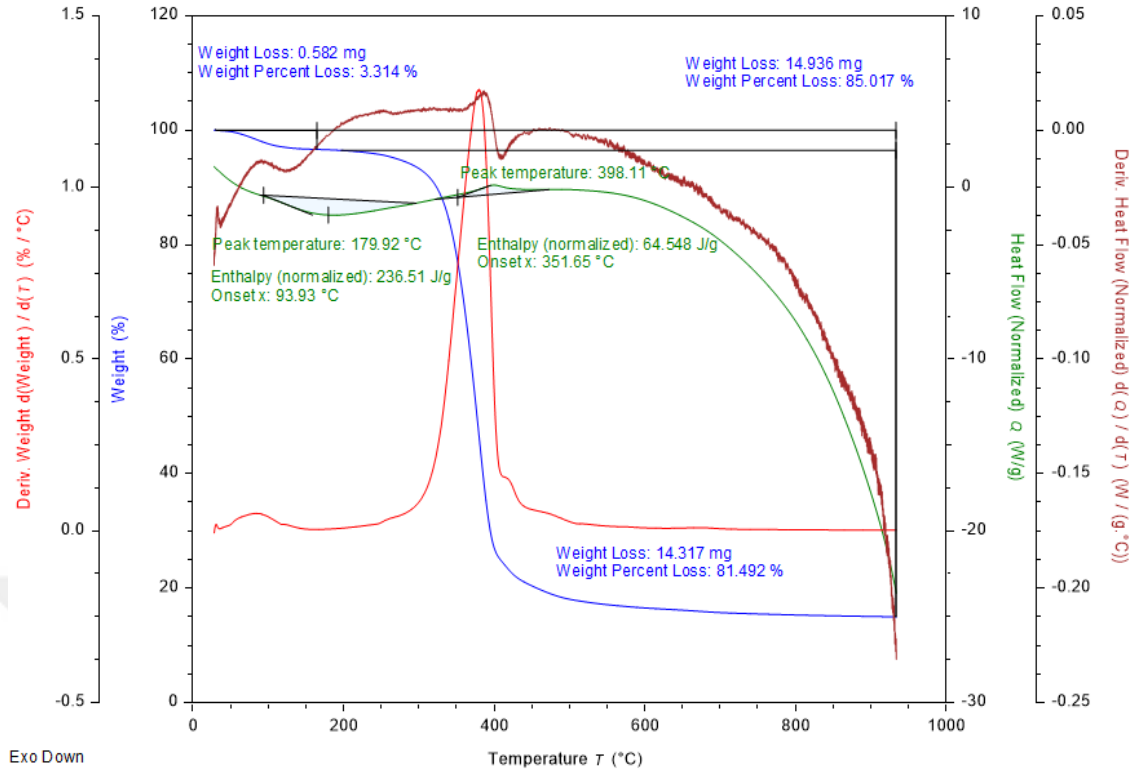
Şekil 4.3 15 °C ısıtma hızında TGA, DTG ve DSC eğrileri



Şekil 4.4 20 °C ısıtma hızında TGA, DTG ve DSC eğrileri

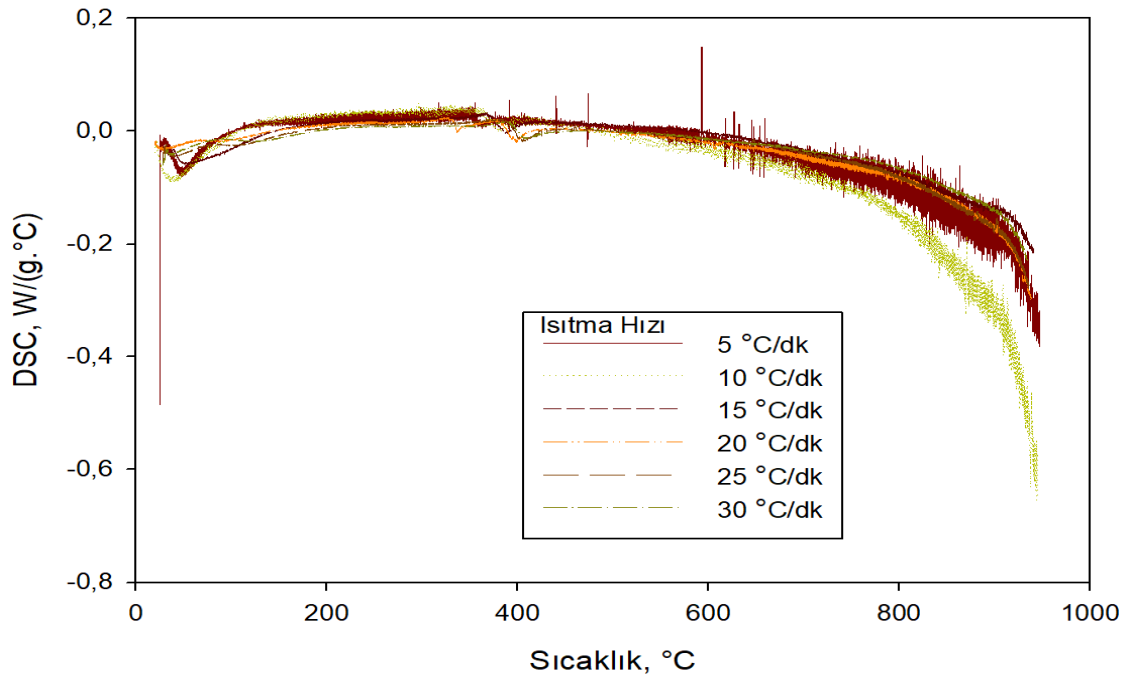


Şekil 4.5 25 °C ısıtma hızında TGA, DTG ve DSC eğrileri

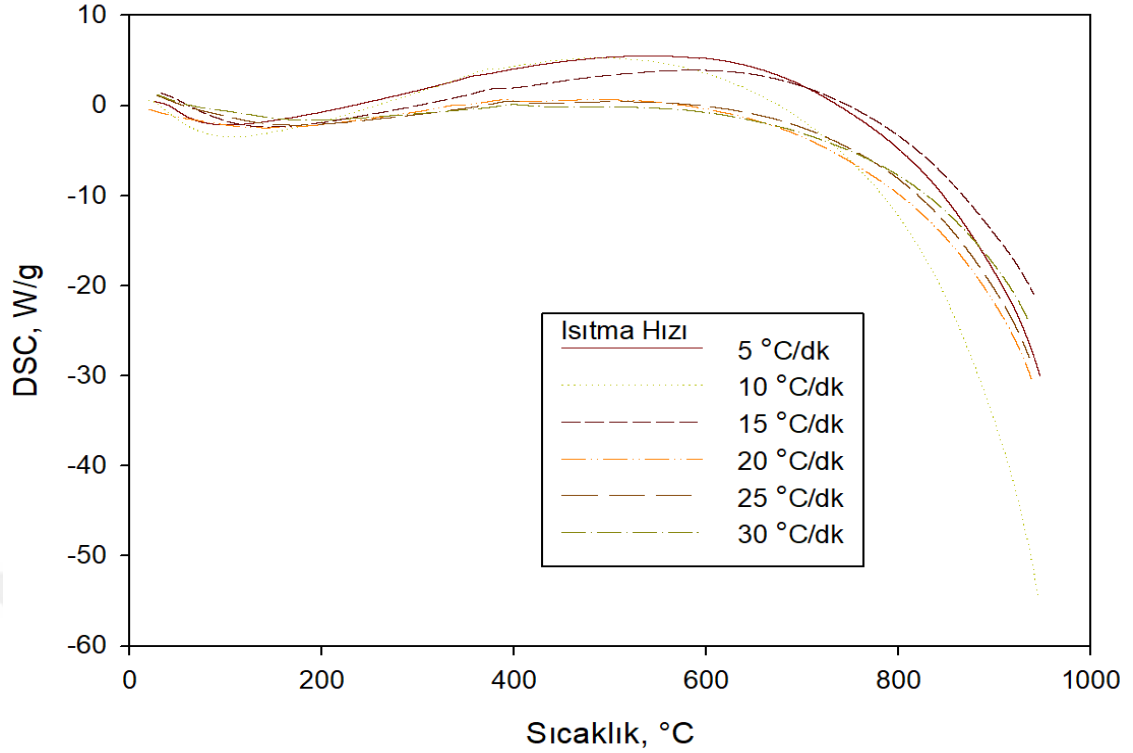


Şekil 4.6 30 °C ısıtma hızında TGA, DTG ve DSC eğrileri

Pamuk içeriği zengin olan 5 TL numunesinden elde edilen DSC eğrileri Şekil 4.7 ve 4.8’de verilmiştir.



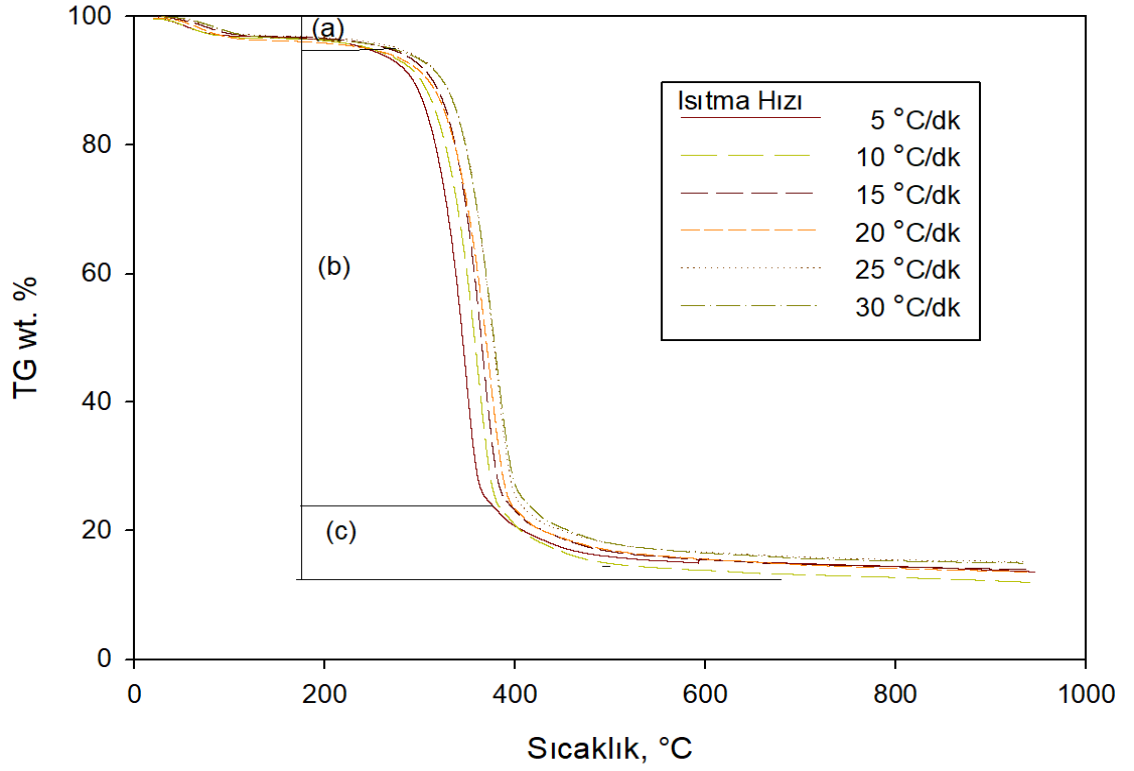
Şekil 4.7 Farklı ısıtma hızlarında DSC eğrileri (5-30 °C/dk), W/(g·°C)



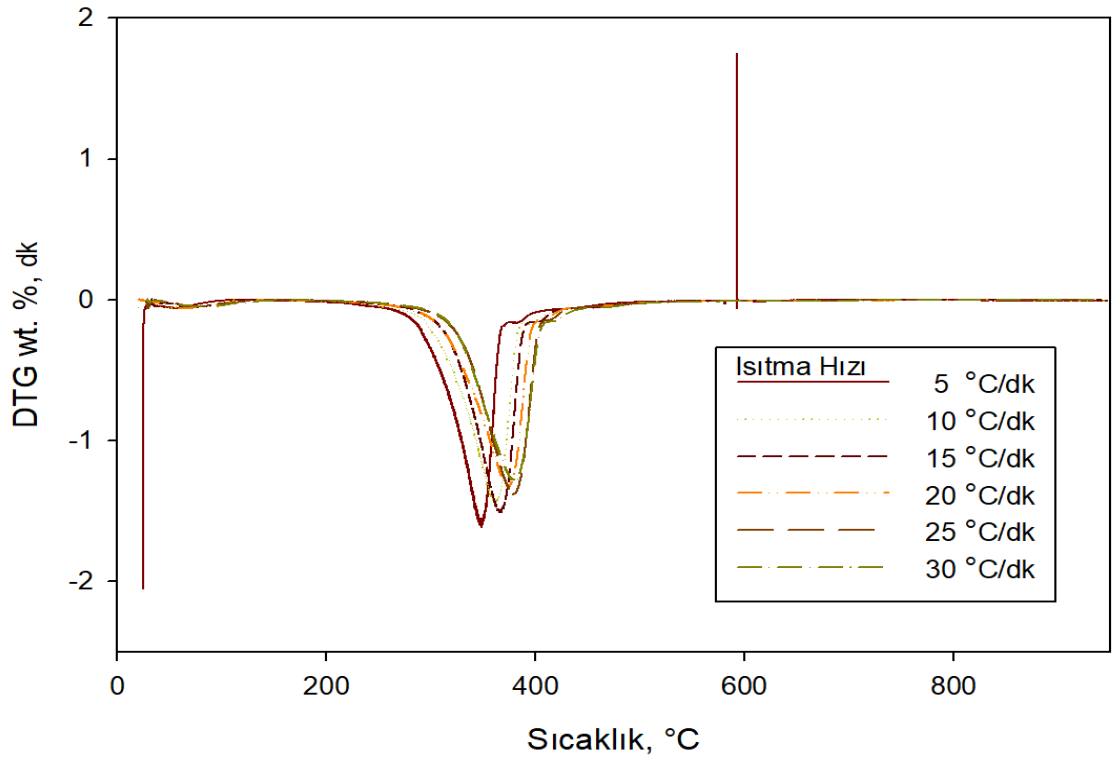
Şekil 4.8 Farklı ısıtma hızlarında DSC eğrileri (5-30 °C/min), W/g

DSC eğrilerinde farklı ısıtma hızlarında 35-93 °C arasında değişen ve $H=1814,6-236,51$ J/g olan endotermik pik (pik sıcaklığı 93,51-179,91 °C), atıktan nemin uzaklaştırılmasını göstermektedir. DSC eğrileri 345 °C civarında ekzotermik pik vermektedir. Farklı ısıtma hızlarında 315-351 °C arasında değişen ve $H=17,66-118,26$ J/g olan ekzotermik pik (pik sıcaklığı 357,04-398,11 °C), kimyasal oksidasyon tepkimesinin gerçekleştiği bölgeyi göstermektedir. Oksidasyon sonrasında devam eden endotermik pikler ise bozunmanın devam ettiği sıcaklıkları göstermektedir.

Pamuk içeriği zengin olan 5 TL numunesinden elde edilen TGA ve DTG eğrileri Şekil 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.9 Farklı ısıtma hızlarında TGA eğrileri (5-30 °C/dk)



Şekil 4.10 Farklı ısıtma hızlarında DTG eğrileri (5-30 °C/dk)

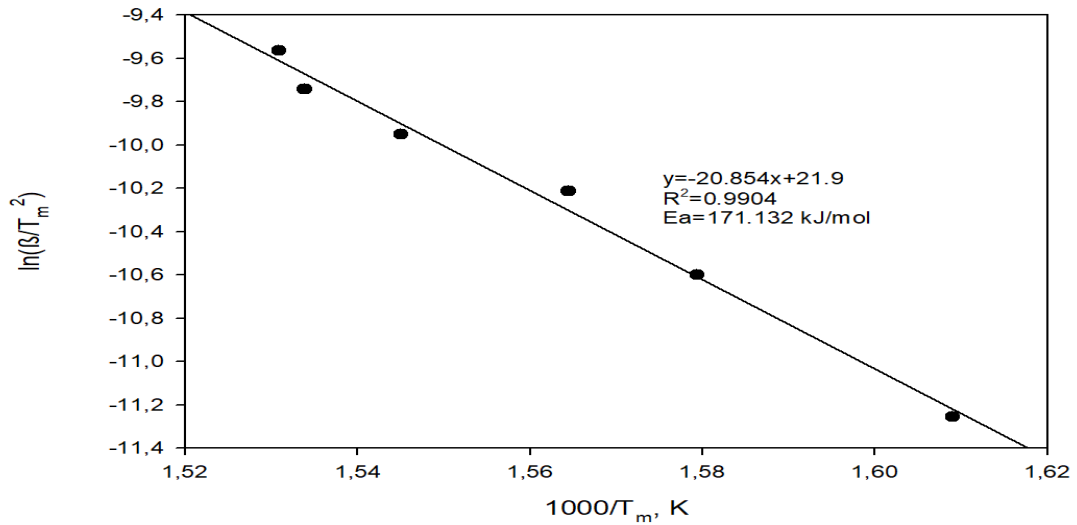
TGA ve DTG eğrileri göz önüne alındığında, termal bozunma üç aşamada özetlenmektedir. İlk aşamada (a) 250 °C'ye kadar sıcaklıkta nemin uzaklaşması ve mürekkep katmanındaki organik maddelerin bozunması nedeniyle yaklaşık % 5 oranında ağırlık kaybı olmuştur. İkinci aşama (b) olan aktif piroliz bölgesinde ise 425 °C'ye kadar sıcaklıkta hızlı ağırlık kaybı gerçekleşerek selüloz, hemiselüloz ve daha yüksek molekül ağırlığa sahip lignin yapısındaki daha karmaşık yapıların bozunması nedeniyle ağırlık kaybı yaklaşık % 77 olmuştur. Üçüncü aşama (c) olan pasif piroliz bölgesinde ise 950 °C'ye kadar sıcaklıkta çar buharsızlaştırma/bozunması nedeniyle ağırlık kaybı yaklaşık % 89 olmuştur. Bozunma sıcaklığına daha hızlı ulaşılması ve gerçekleşen termal bozunma sürecindeki gecikme nedeniyle ısıtma hızının artmasıyla maksimum pik sıcaklığı (T_m) da artmıştır (Polat ve Putun 2017). Farklı ısıtma hızları için maksimum pik sıcaklıkları Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4 Maksimum pik sıcaklıkları (T_m)

Isıtma Hızı (°C/dk)	5	10	15	20	25	30
T_m (°C)	348	360	366	374	379	380

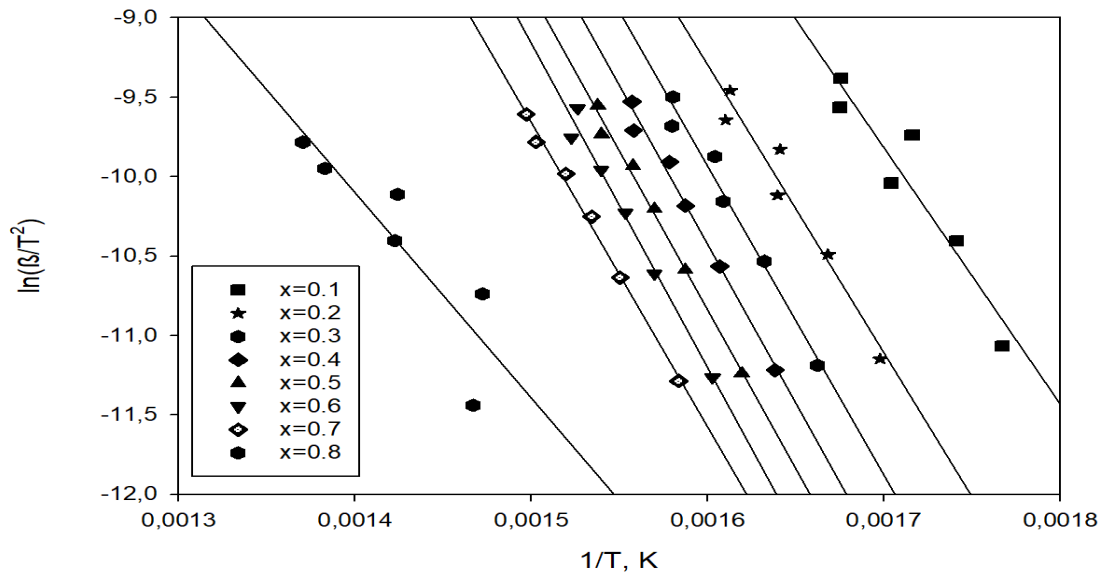
4.3 Termal Bozunma Kinetiği

Aktivasyon enerjisinin (E_a) hesaplanması için Kissinger yöntemi ile $1000/T_m$ 'ye karşılık $\ln(\beta/T_m^2)$ grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.11). Lineer doğrunun eğimi $-E_a/R$ olarak belirlenerek aktivasyon enerjisi 171,13 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elde edilen lineer doğrunun korelasyon katsayısı ise 0,9904 olarak hesaplanmıştır.

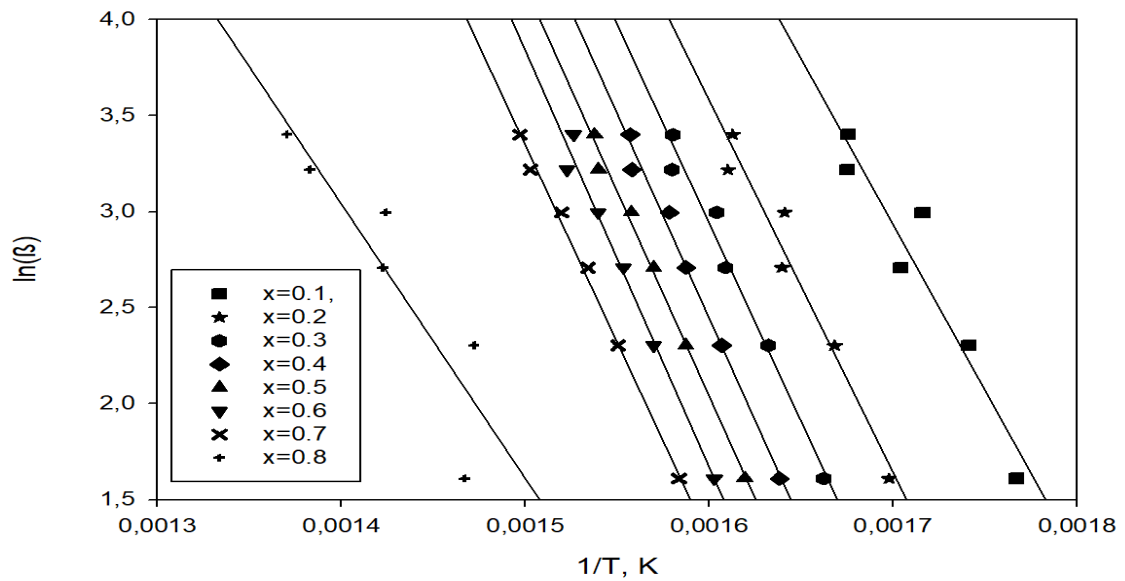


Şekil 4.11 Kissinger yöntemine göre regresyon analizi

Aktivasyon enerjisinin (E_a) hesaplanmasında Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ve Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemleri de kullanılmıştır. KAS ve FWO yöntemleri ile $1/T$ 'ye karşılık sırasıyla $\ln(\beta/T^2)$ ve $\ln(\beta)$ grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.12 ve 4.13). Lineer doğruların eğimleri sırasıyla $-E_a/R$ ve $-1,0516 E_a/R$ olarak belirlenerek 0,1-0,8 aralığındaki farklı dönüşümler için aktivasyon enerjileri (E_a) hesaplanmıştır (Çizelge 4.5). KAS ve FWO yöntemlerinde dönüşüm bazında doğrular benzer eğilim göstermiştir. Aktivasyon enerjileri ise, $x=0,6$ dönüşümüne kadar bir artış eğiliminde olup ardından azalmaya başlamıştır.



Şekil 4.12 KAS yöntemine göre regresyon doğruları



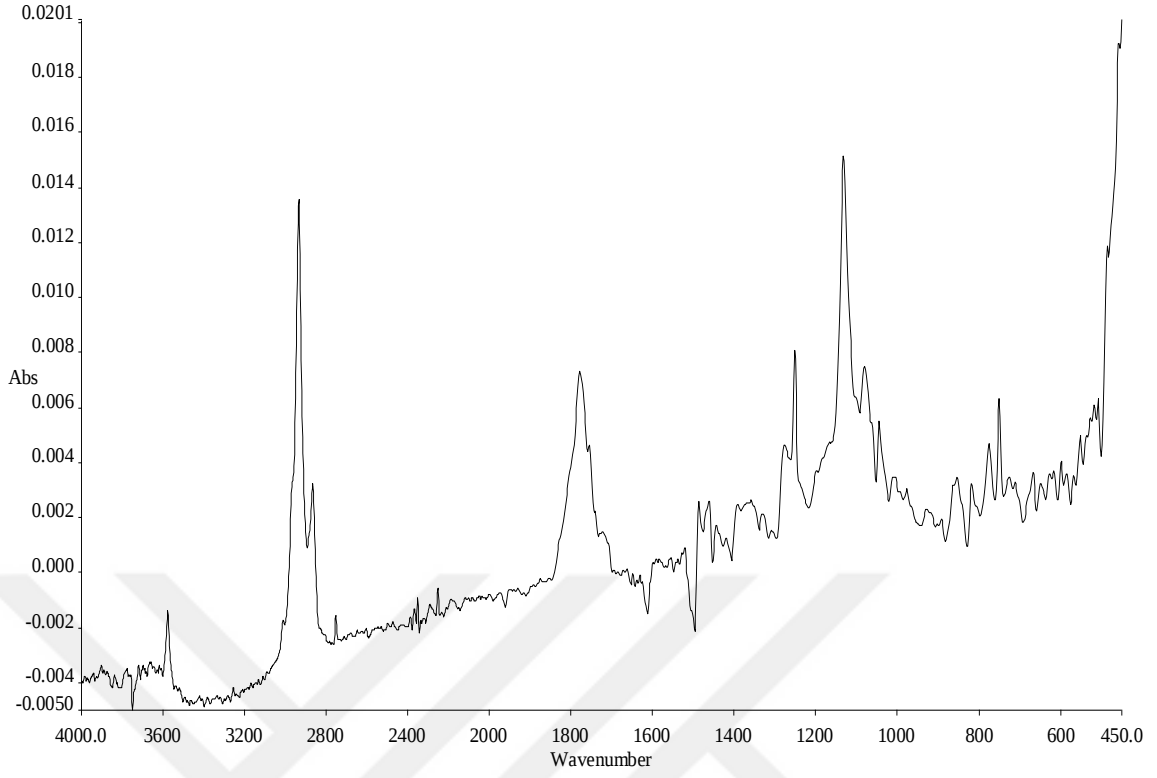
Şekil 4.13 FWO yöntemine göre regresyon doğruları

Çizelge 4.5 KAS ve FWO yöntemlerine göre aktivasyon enerjileri

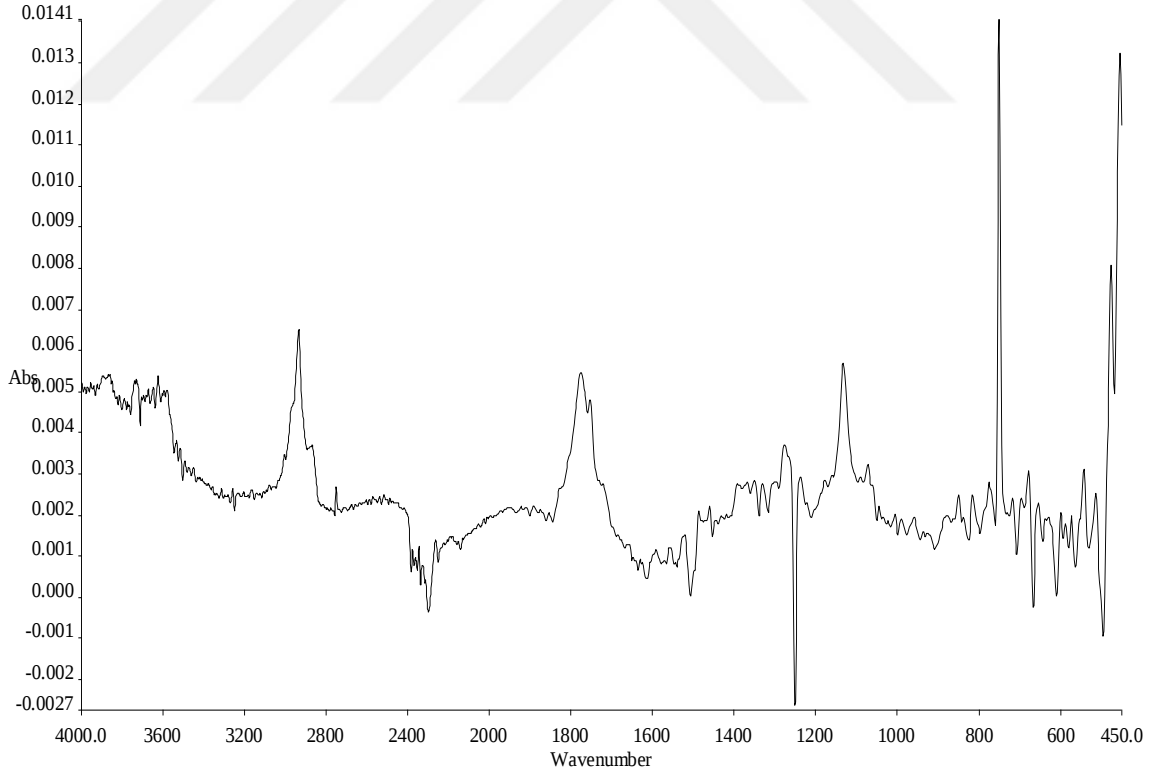
Ea (kJ/mol)	Dönüşüm (x)							
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	136,638	152,946	162,841	167,563	167,689	171,419	161,734	113,168
Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	134,011	150,767	160,970	165,793	165,800	169,612	159,269	107,308

4.4 FTIR Analizi

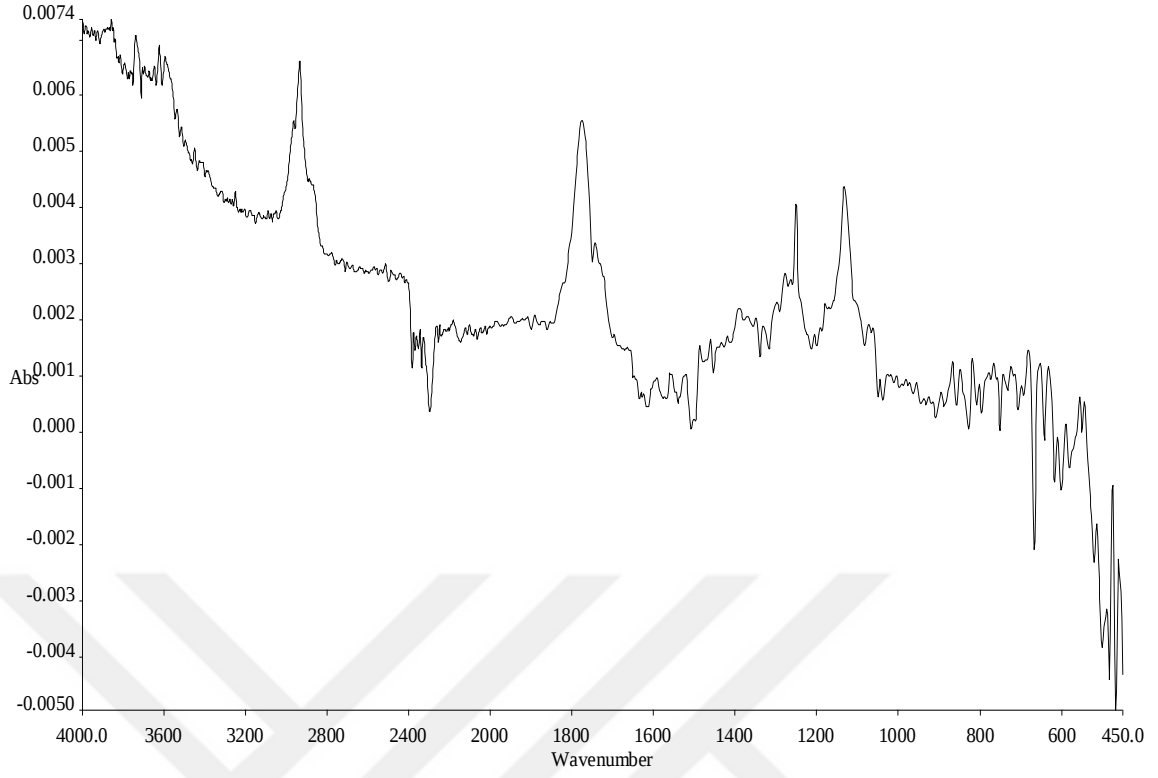
FTIR spektrumlarında belirli sıcaklık ve ısıtma hızlarında farklı osilasyonda çeşitli gerilme-esneme titreşimleri ve fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Farklı ısıtma hızlarında elde edilen FTIR spektrumları Şekil 4.14-4.19’da verilmiştir. Numunenin termal olarak bozundurulmasına ait spektrumlarda $2.800\text{-}3.200\text{ cm}^{-1}$, $1.700\text{-}1.800\text{ cm}^{-1}$ ve $1.000\text{-}1.200\text{ cm}^{-1}$ olmak üzere üç farklı pik gözlenmiştir. $2.800\text{-}3.200\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında selüloz, hemiselüloz ve ligninin bu spektrumdaki pikine benzer şekilde -CH gerilimi gözlenmiştir. $1.700\text{-}1.800\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında bulunan C=O titreşim bandı karbondioksitin varlığına işaret edip selüloz ve hemiselüloz pirolizinde oluşan aldehit ve keton varlığından oluşmaktadır. $1.000\text{-}1.200\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında bulunan C-O-C, asimetrik gerilimi işaret etmekte olup selüloz I ve selüloz II’yi temsil etmektedir. Selüloz II, selüloz I’in yeniden kristallenmesi ile elde edilmekte olup selüloz I’den daha kararlı yapıya sahiptir. Ek olarak; $3.500\text{-}3.700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki zayıf pik, selülozun OH gruplarının gerilme (asit, metanol) ve esneme titreşimlerini işaret etmektedir (Nithya vd. 2011, Polat ve Putun 2017, Yousef vd. 2019, Yousef vd. 2020).



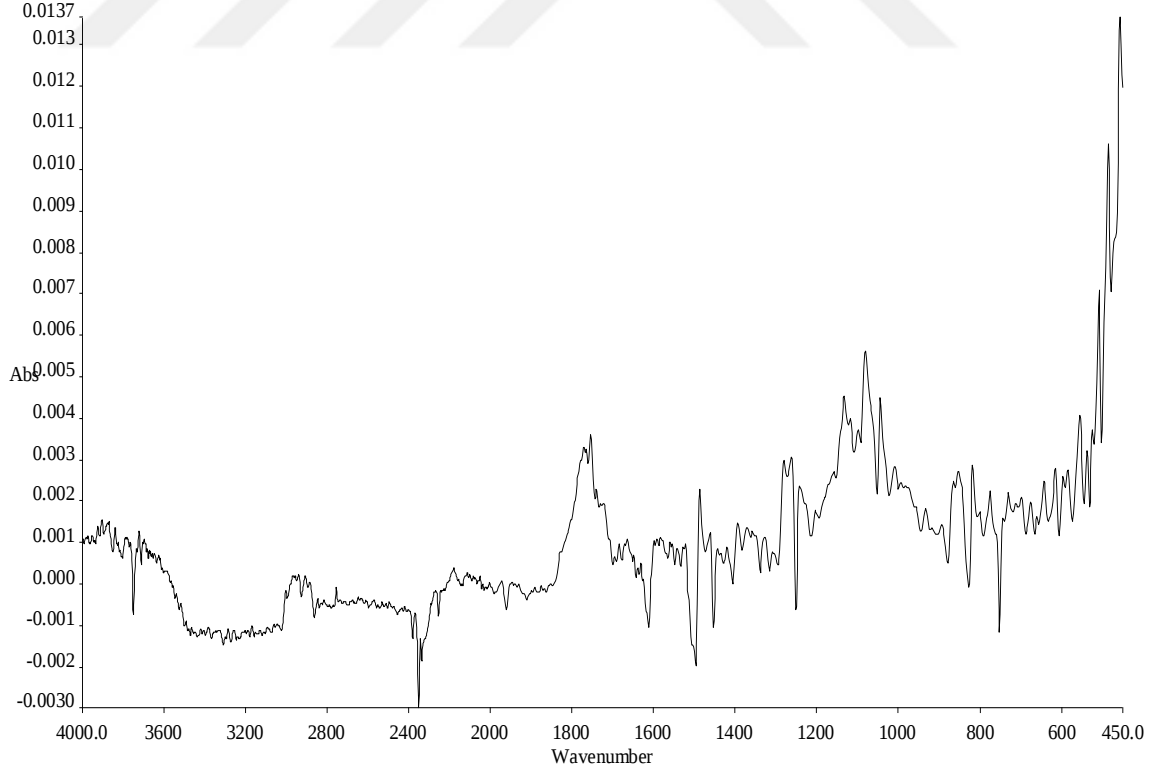
Şekil 4.14 5 °C ısıtma hızında FTIR spektrumları



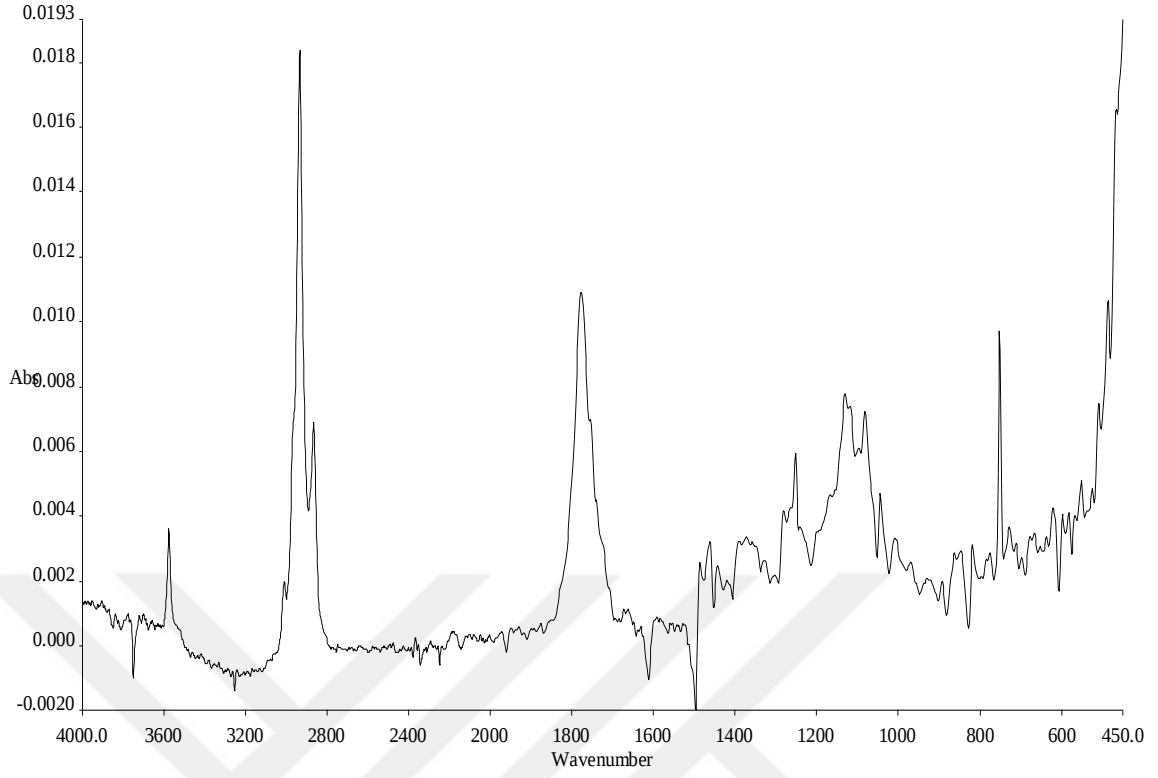
Şekil 4.15 10 °C ısıtma hızında FTIR spektrumları



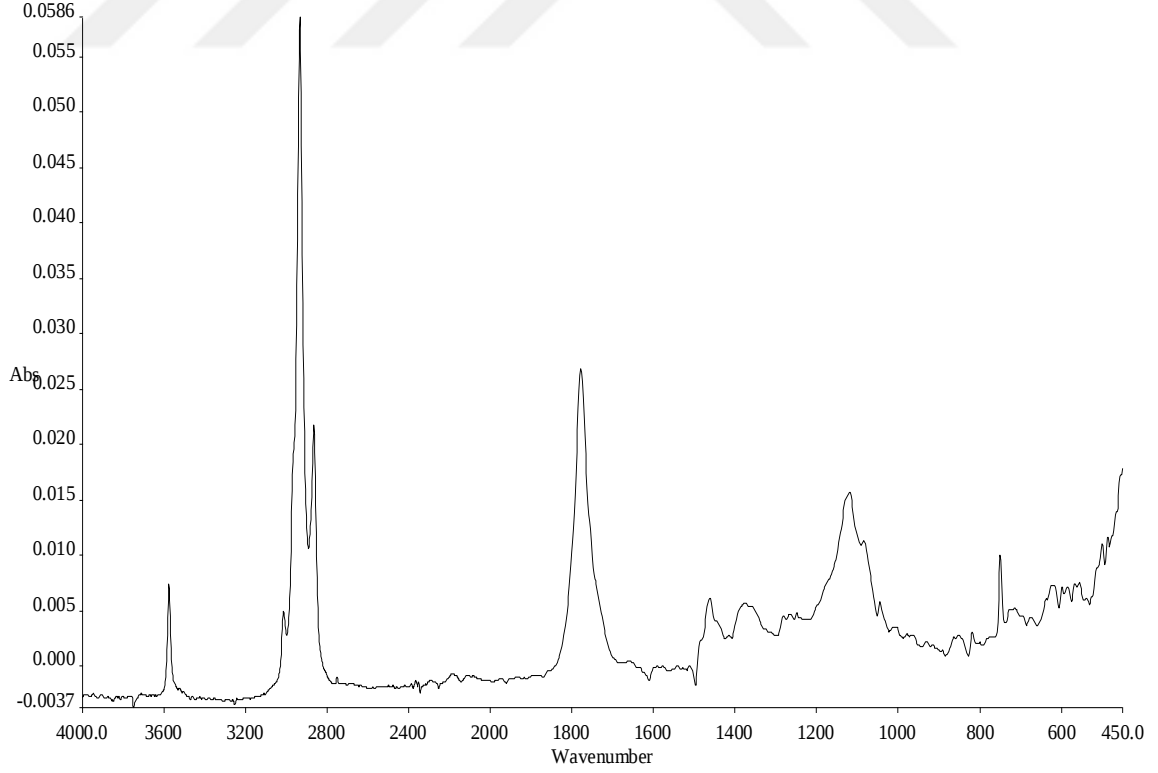
Şekil 4.16 15 °C ısıtma hızında FTIR spektrumları



Şekil 4.17 20 °C ısıtma hızında FTIR spektrumları



Şekil 4.18 25 °C ısıtma hızında FTIR spektrumları



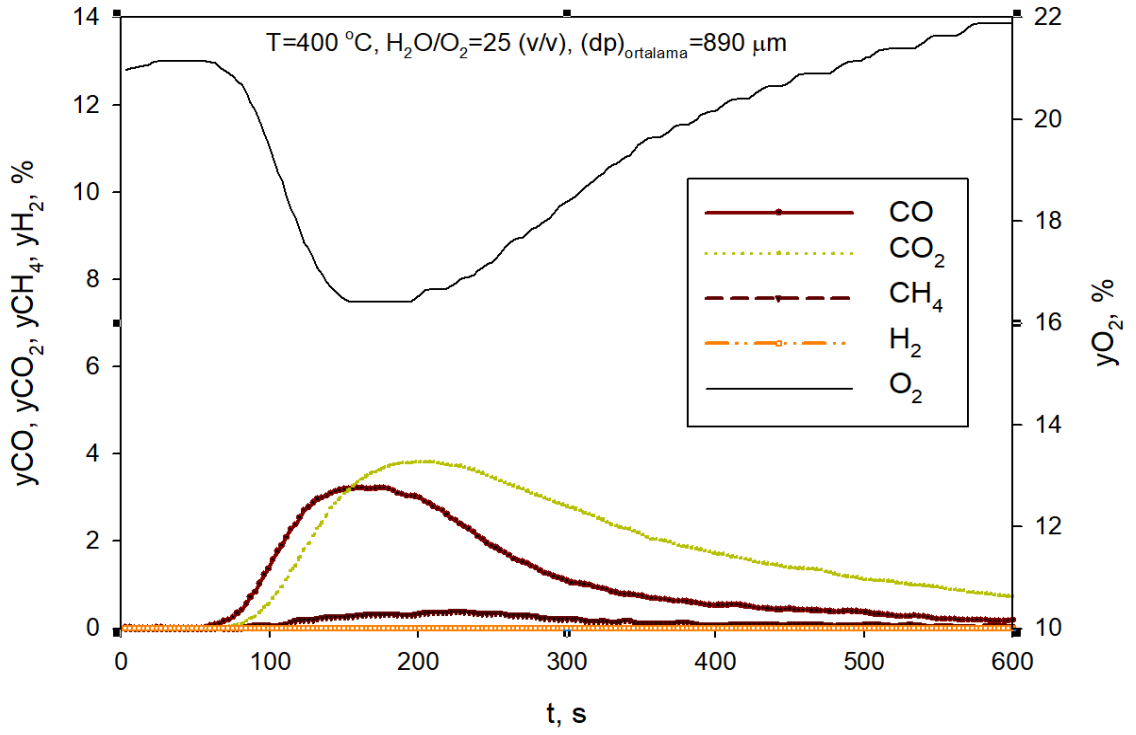
Şekil 4.19 30 °C ısıtma hızında FTIR spektrumları

4.5 Gazlaştırma Deneyleri

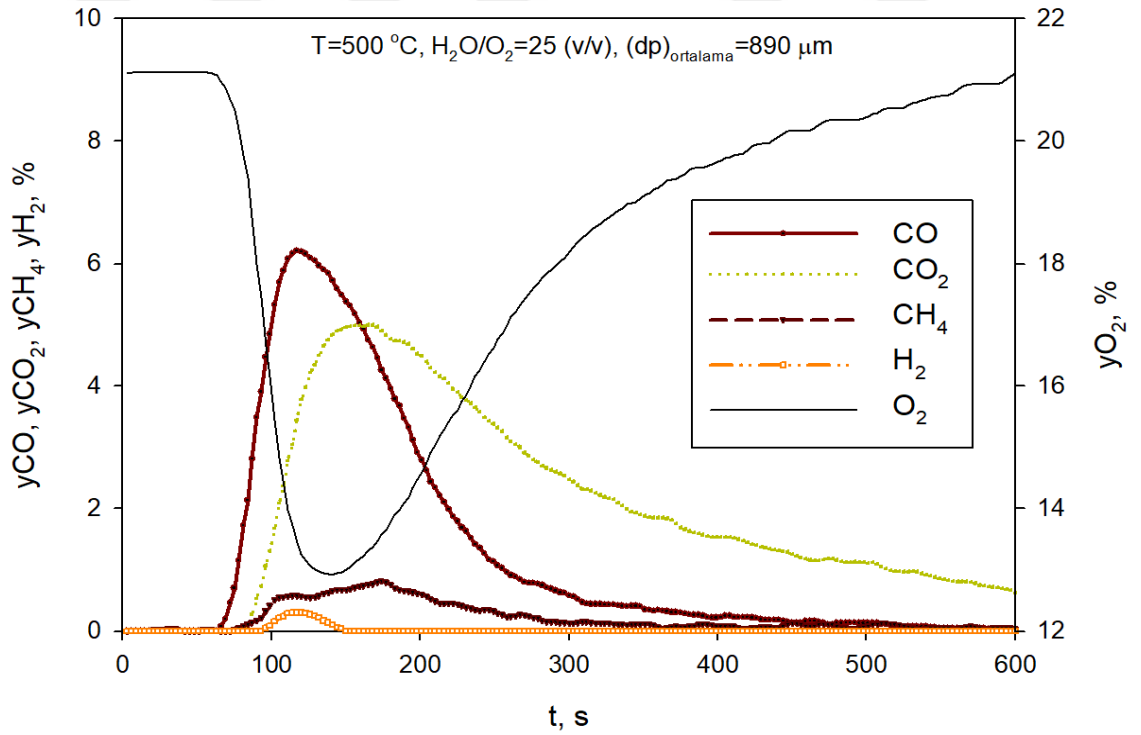
Reaktör sıcaklığı, numune parçacık boyutu, beslenen su buharı-hava oranı, pamuk ve polimer temelli numunelerin eş-gazlaştırılması, numuneye torrefikasyon ön işlemi uygulanması parametrelerinin sentez gazının içeriğine etkisinin belirlenmesi için mol kesri-zaman eğrilerindeki maksimum noktalar incelenmiştir.

4.5.1 Sıcaklığın mol kesri-zaman eğrilerine etkisi

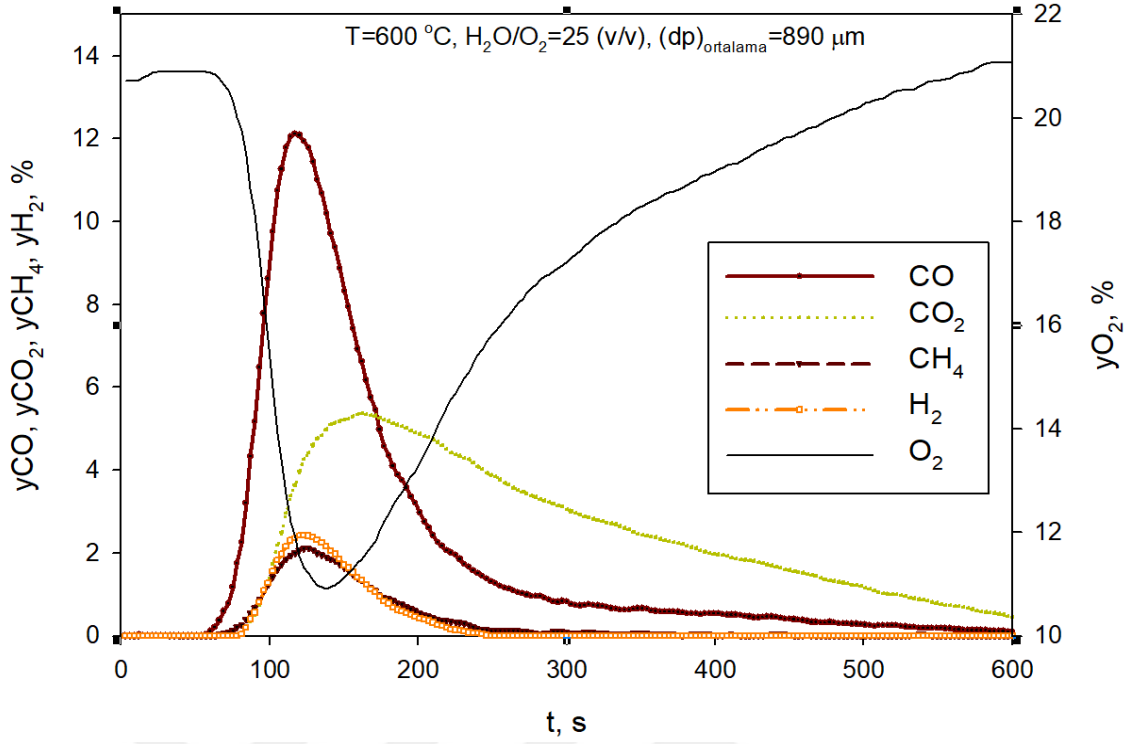
Reaktör sıcaklığı; gaz içeriğini ve karbon dönüşümünü etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Gazlaştırma deneyleri; 400, 500, 600, 700 ve 800 °C olmak üzere 5 farklı sıcaklıkta 890 µm ortalama parçacık boyutundaki pamuk temelli numunenin (PA1) sisteme yüklenmesi ve $H_2O/O_2=25$ oranında su buharı-hava karışımının beslenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Sentez gazı bileşiminin mol kesri-zaman eğrileri Şekil 4.20-4.24'te verilmiştir. Sıcaklık artışı ile H_2 , CO_2 ve CH_4 'ın mol kesirleri artarken CO 'ın mol kesri 600 °C'den sonra azalmıştır. Sıcaklığın 400 °C'den 800 °C'ye artması ile H_2 ve CO mol kesirleri sırasıyla % 0'dan % 4,44'e ve % 3,2'den % 9,32'ye yükselmiştir. Bu durum, sıcaklığın artmasıyla gazlaştırma tepkimelerinin de arttığını göstermektedir. Endotermik su buharı-metan reformasyon tepkimesi ve su-buharı gazlaştırması nedeniyle Le Chatelier ilkesine göre kimyasal dengeyi ürün dönüşümüne yönlendirdiğinden sıcaklık artışı ile H_2 üretimi artmaktadır (González-Vázquez vd. 2018). H_2 üretimindeki artış aynı zamanda bu tepkimelerle oluşan H_2 'in, metanlaşma tepkimesi ile tüketilen H_2 'den fazla olduğunu da göstermektedir. CO 'ın mol kesrindeki artışta, su buharı reformasyon ve su-gazı tepkimelerinin yanı sıra endotermik Boudouard tepkimesi ile gerçekleşen karbon dönüşümünün de etkili olması mümkündür.



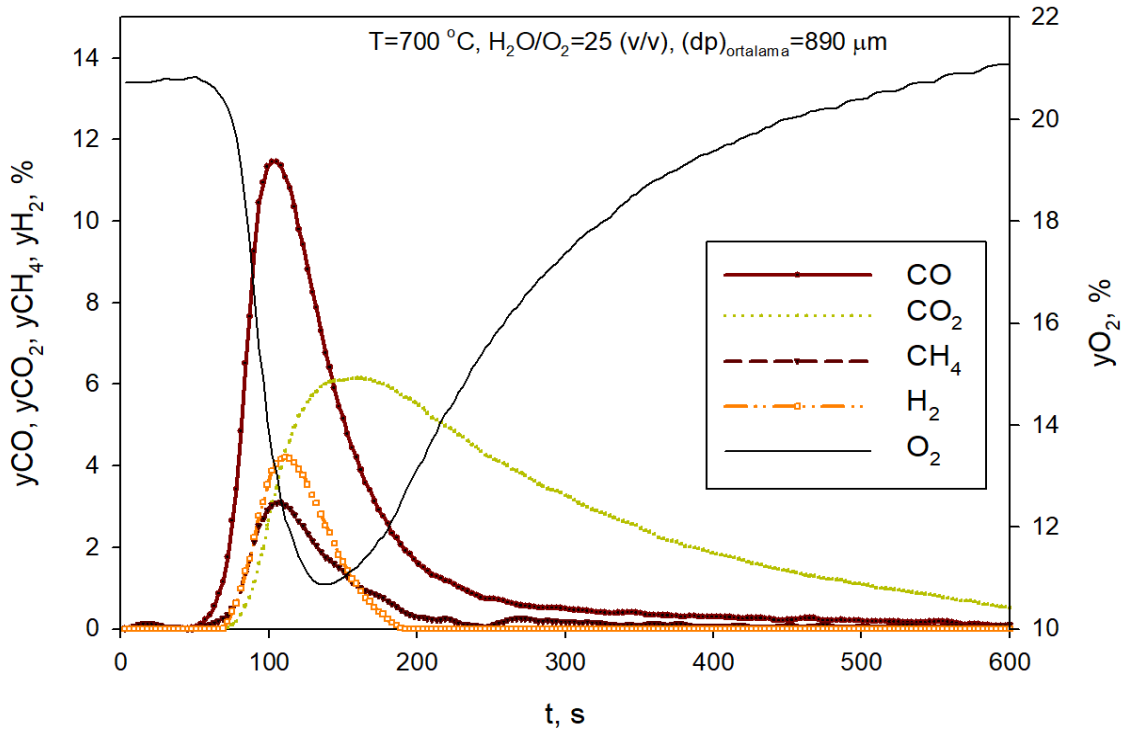
Şekil 4.20 400 °C reaktör sıcaklığı, $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=25$ besleme bileşimi şartlarında 890 μm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri



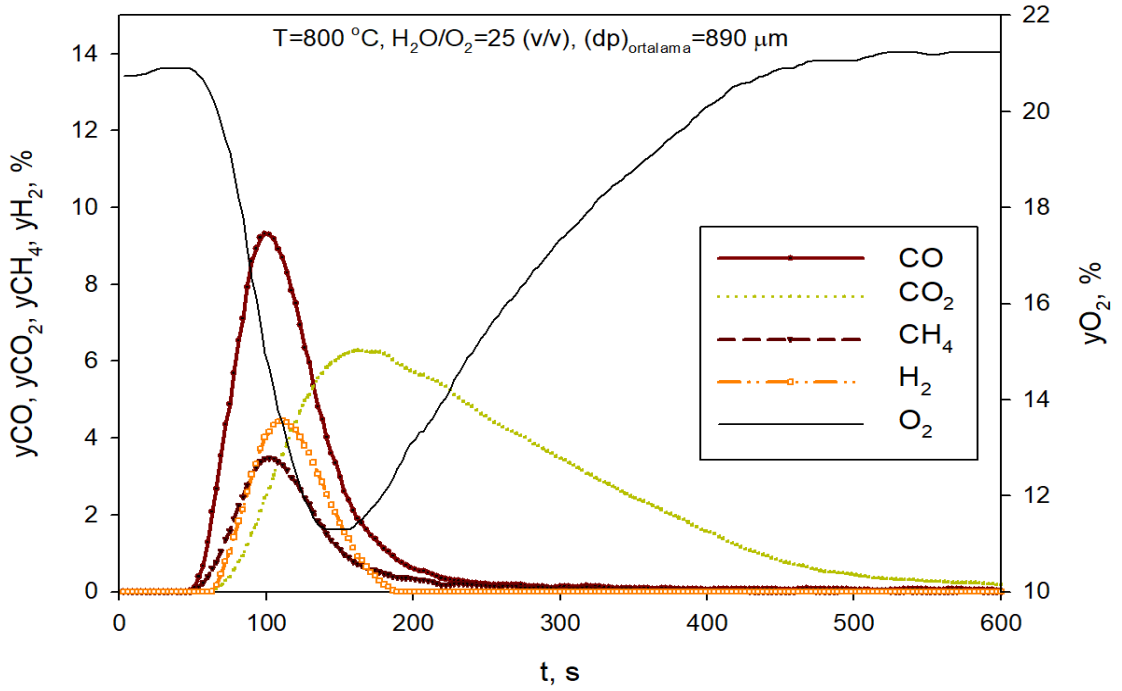
Şekil 4.21 500 °C reaktör sıcaklığı, $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=25$ besleme bileşimi şartlarında 890 μm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri



Şekil 4.22 600 °C reaktör sıcaklığı, $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=25$ besleme bileşimi şartlarında 890 μm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri



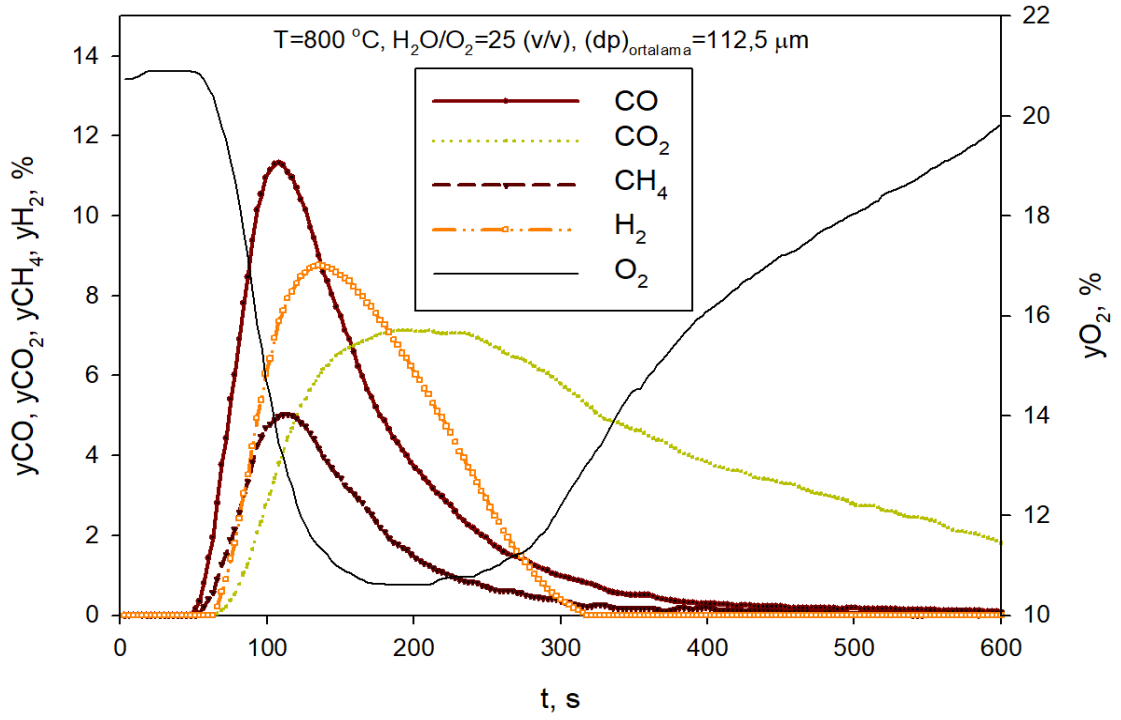
Şekil 4.23 700 °C reaktör sıcaklığı, $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=25$ besleme bileşimi şartlarında 890 μm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri



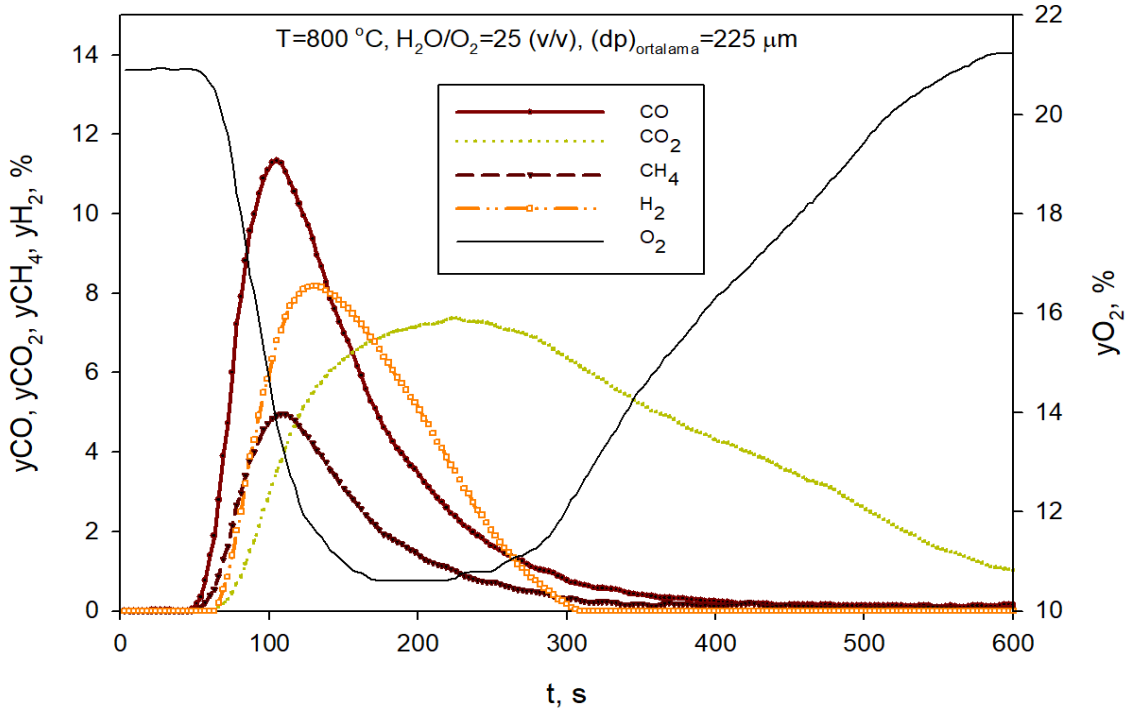
Şekil 4.24 800 °C reaktör sıcaklığı, $H_2O/O_2=25$ besleme bileşimi şartlarında 890 μm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri

4.5.2 Parçacık boyutunun mol kesri-zaman eğrilerine etkisi

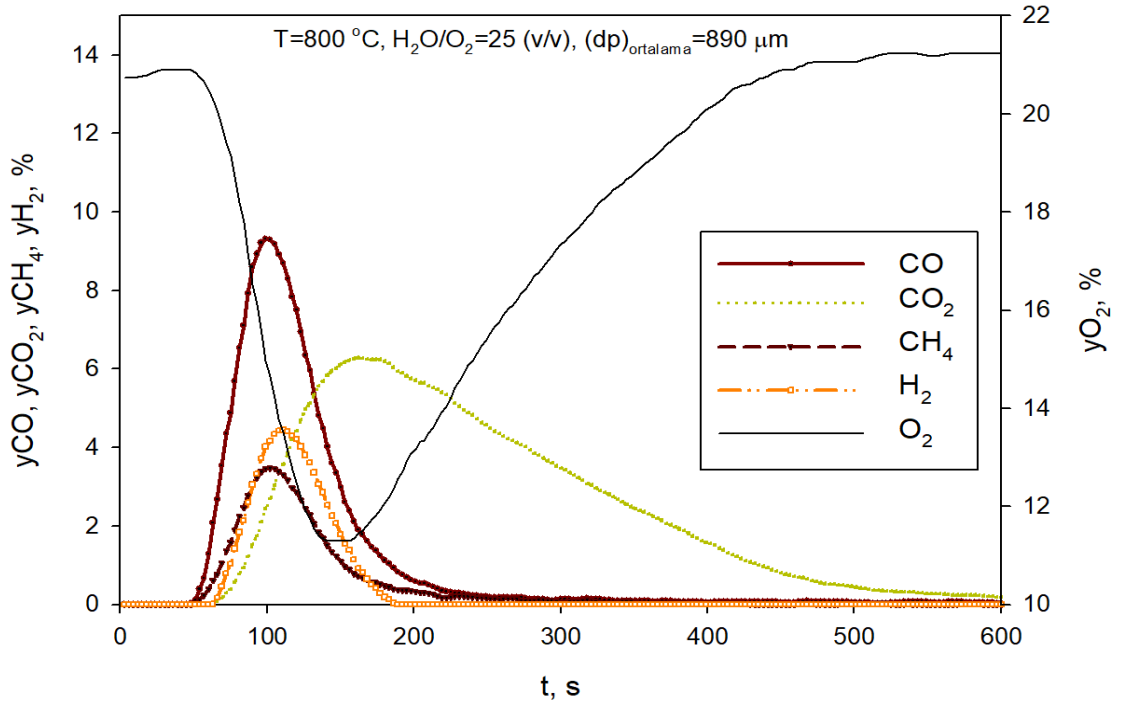
Parçacık boyutunun azalması ile yüzey alanı artmaktadır. Parçacık boyutu küçüldükçe artan ısı transferi gaz veriminin artmasını da sağlamaktadır (Kumar vd. 2009). Gazlaştırma deneyleri; 112,5, 225 ve 890 μm olmak üzere 3 farklı ortalama parçacık boyutundaki pamuk temelli numunelerin (PA1, PA2, PA3), 800 °C reaktör sıcaklığında sisteme yüklenmesi ve $H_2O/O_2=25$ beslenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Sentez gazı bileşiminin mol kesri-zaman eğrileri Şekil 4.25-4.27’de verilmiştir. Parçacık boyutunun azalması ile H_2 , CH_4 ve CO ’in mol kesirleri artmış olup 225 μm ortalama parçacık boyutunda CO_2 ’in maksimum mol kesrine ulaşılmıştır. Parçacık boyutunun 890 μm ’den 112,5 μm azalması ile H_2 ve CO mol kesirleri sırasıyla % 4,4’ten % 8,77’ye ve % 9,32’den 11,32’ye yükselmiştir. CO mol kesrindeki artış H_2 ’e kıyasla sınırlı gerçekleşmiştir. Parçacık boyutunun küçülmesi; alıkonma sürelerinin azalmasına bağlı olarak uçucuların daha hızlı salımına katkı sağlayarak su buharı reformasyon tepkimesi ile H_2 üretimi artırmıştır (González-Vázquez vd. 2018). Su-gazı “Shift”, su buharı reformasyon ve su-gazı tepkimelerinin H_2 üretimini artırdığı sonucuna varılmaktadır.



Şekil 4.25 800 °C reaktör sıcaklığı, H₂O/O₂=25 besleme bileşimi şartlarında 112,5 μm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri



Şekil 4.26 800 °C reaktör sıcaklığı, H₂O/O₂=25 besleme bileşimi şartlarında 225 μm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri

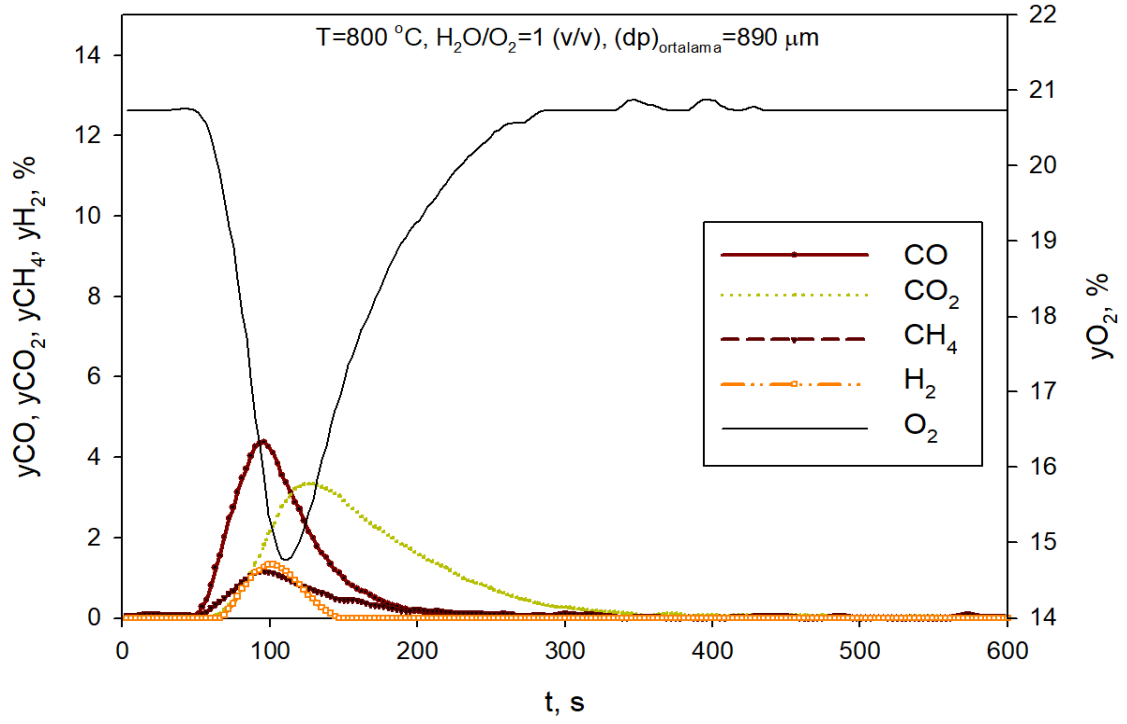


Şekil 4.27 800 °C reaktör sıcaklığı, $H_2O/O_2=25$ besleme bileşimi şartlarında 890 μm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri

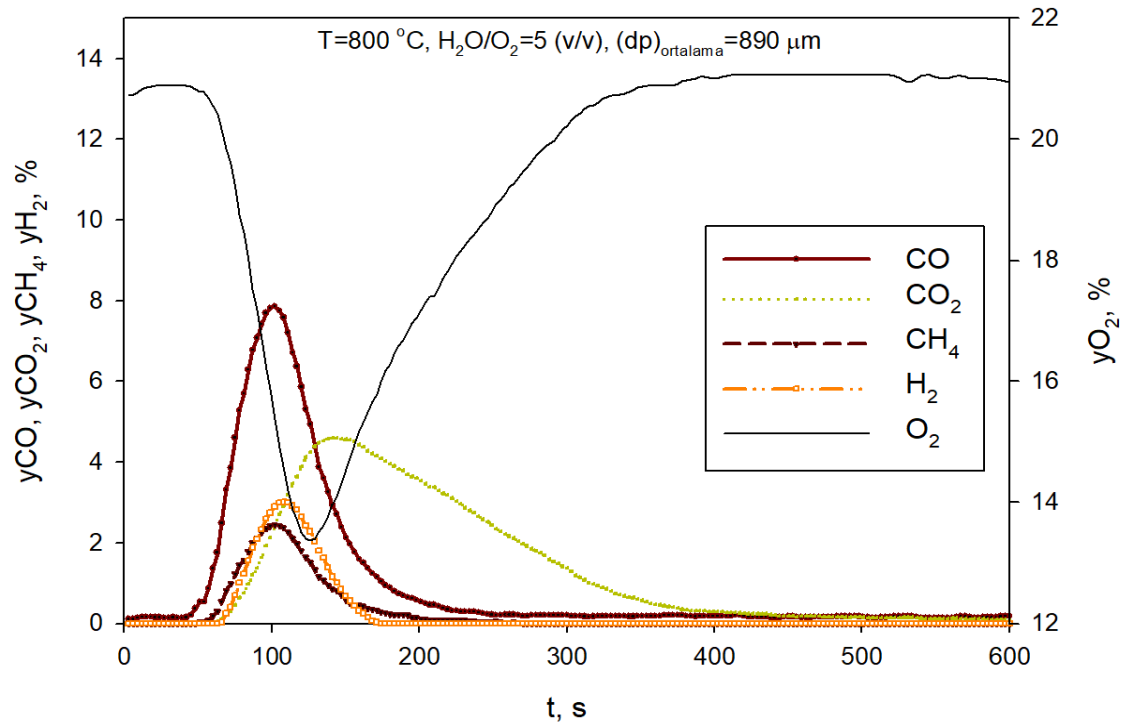
4.5.3 H_2O/O_2 oranının mol kesri-zaman eğrilerine etkisi

Gazlaştırma ajanı olarak su buharı, hidrojen üretimini artırmak ve çar oluşumunu azaltmak; su buharı-hava karışımı ise tepkime hızını artırmak için kullanılmaktadır (Situmorang vd. 2020). Gazlaştırma deneyleri; 1, 5, 10 ve 25 olmak üzere 4 farklı su buharı-hava karışımının beslenmesi ve 890 μm ortalama parçacık boyutunda pamuk temelli numunenin (PA1) 800 °C reaktör sıcaklığında sisteme yüklenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Sentez gazı bileşiminin mol kesri-zaman eğrileri Şekil 4.28-4.31’de verilmiştir. H_2O/O_2 oranı artışı ile H_2 , CO_2 , CH_4 ve CO ’in mol kesirleri artmıştır. H_2O/O_2 oranının 1’den 25’e artması ile H_2 ve CO mol kesirleri sırasıyla % 1,33’ten % 4,44’e ve % 4,37’den % 9,32’ye yükselmiştir.

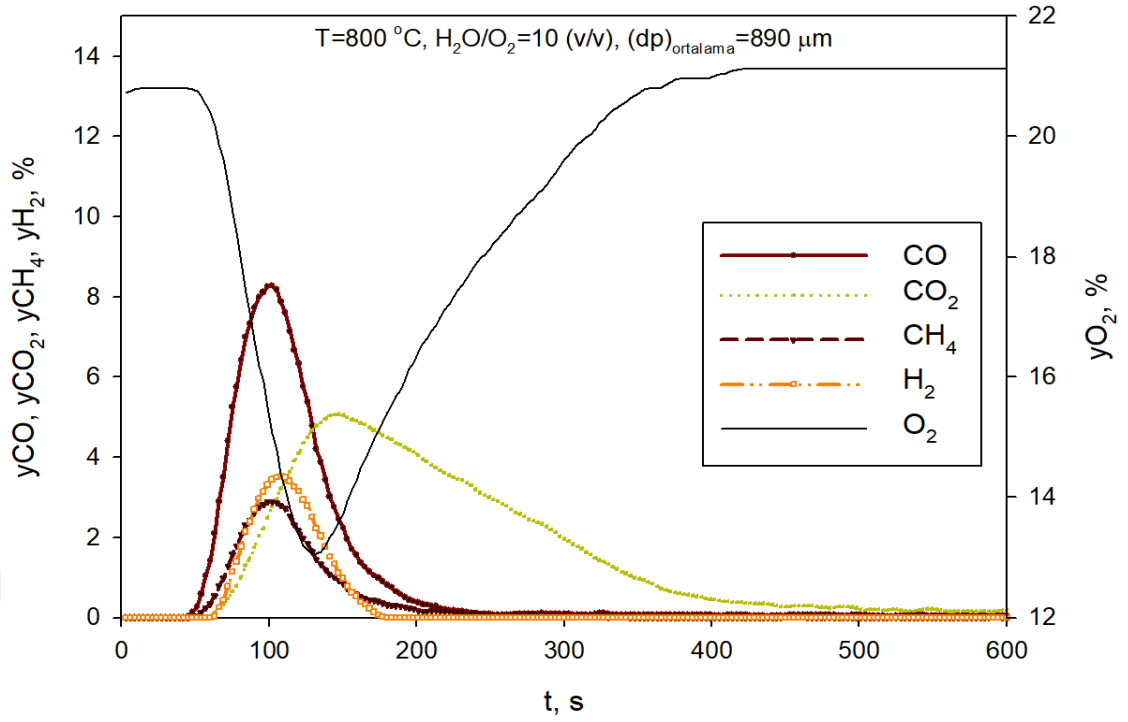
Su buharı-hava karışımındaki su buharı oranının artması, H_2 üretimini artıran su buharı reformasyon, su-gazı ve su-gazı “Shift” tepkimelerini etkilemiştir. Ayrıca; CO , CO_2 ve CH_4 mol kesirlerindeki artış, su oranının artması ile gazlaştırma tepkimelerinin arttığını da göstermektedir.



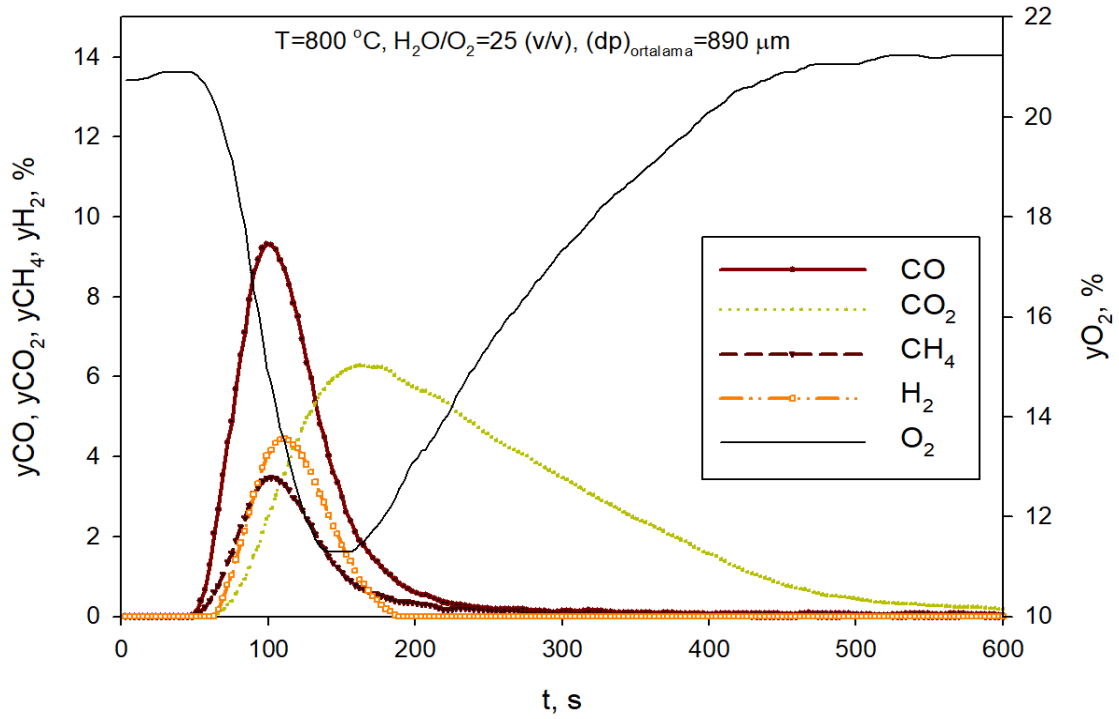
Şekil 4.28 800 °C reaktör sıcaklığı, $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=1$ besleme bileşimi şartlarında 890 μm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri



Şekil 4.29 800 °C reaktör sıcaklığı, $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=5$ besleme bileşimi şartlarında 890 μm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri



Şekil 4.30 800 °C reaktör sıcaklığı, $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=10$ besleme bileşimi şartlarında 890 μm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri

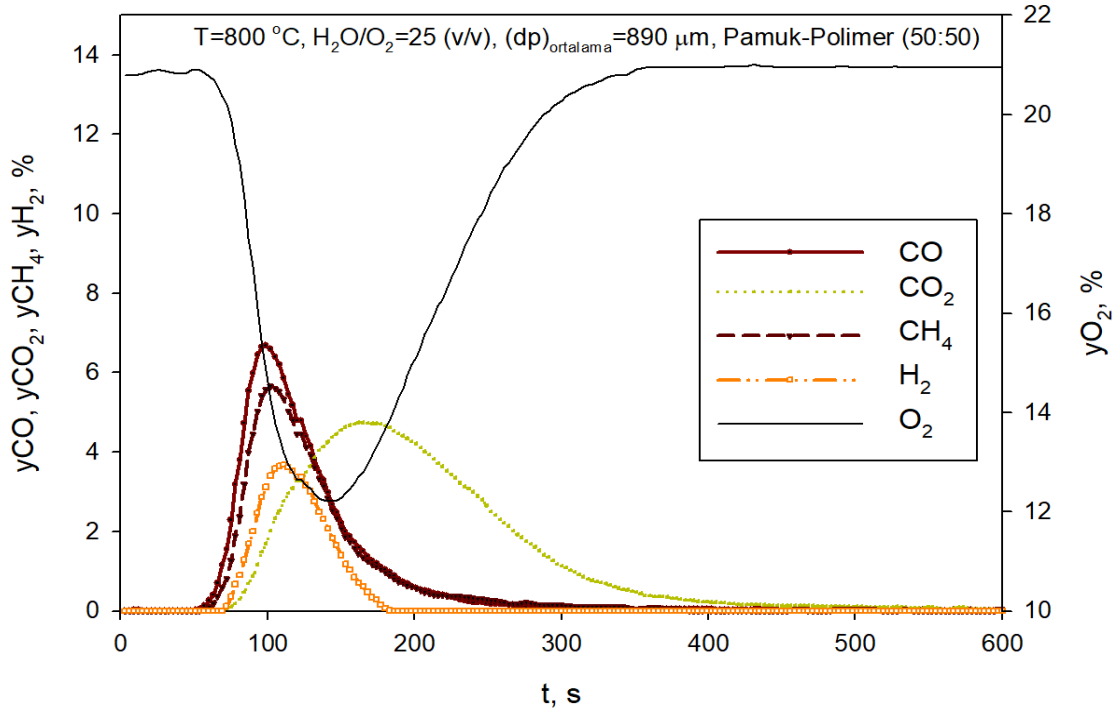


Şekil 4.31 800 °C reaktör sıcaklığı, $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=25$ besleme bileşimi şartlarında 890 μm ortalama parçacık boyutlu pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri

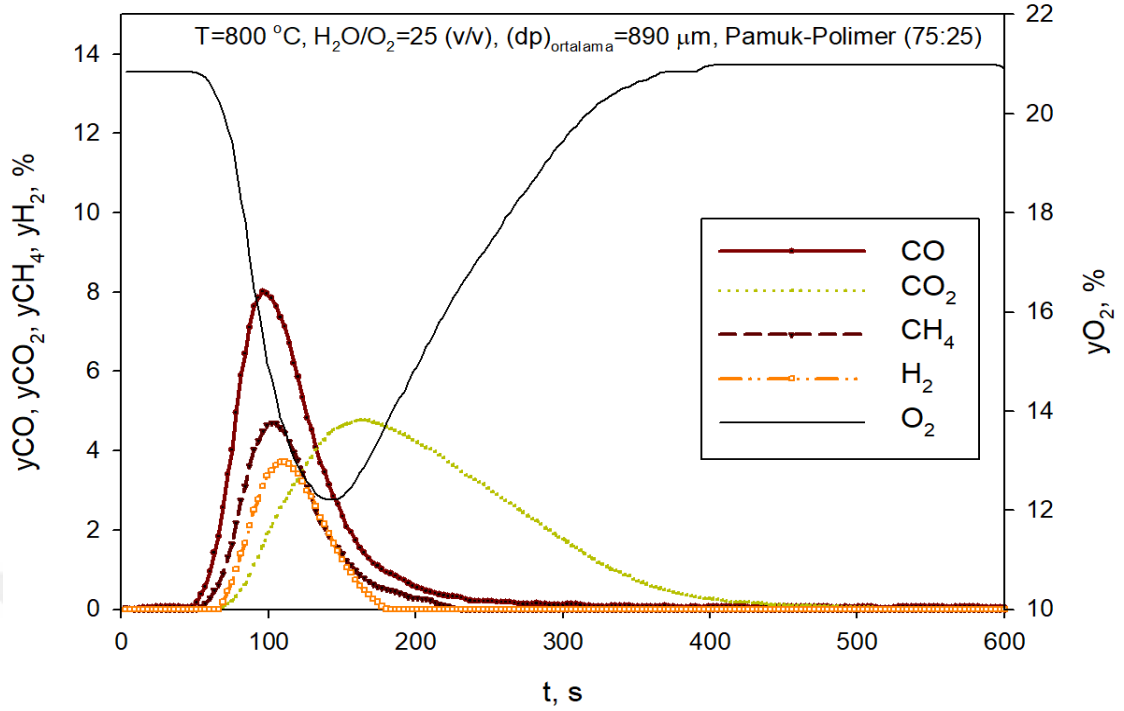
4.5.4 Eş-gazlaştırmanın mol kesri-zaman eğrilerine etkisi

Plastik ve biyokütlenin eş gazlaştırması ile plastikteki yüksek H/C oranı, biyokütledeki yüksek O_2 içeriğini dengeleyerek ve gaz verimini artırarak katran oluşumunu azaltmaktadır (Chai ve vd. 2020). Gazlaştırma deneyleri; 800 °C reaktör sıcaklığında 890 μm ortalama parçacık boyutundaki pamuk ve polimer içeriği zengin numunelerin PA:PO 3 ve 1 oranlarında sisteme yüklenmesi ve $H_2O/O_2=25$ oranında su buharı-hava karışımının beslenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Sentez gazı bileşiminin mol kesri-zaman eğrileri Şekil 4.32 ve 4.33'te verilmiştir.

Numunedeki polimer oranının artması ile H_2 , CO_2 ve CO mol kesirleri azalarak, CH_4 'ın mol kesri artmıştır. PA:PO oranının 3'ten 1'e azalması ile H_2 ve CO mol kesirleri sırasıyla % 3,71'ten % 3,68'e ve % 8,02'den % 6,68'e azalmıştır. C ve H_2 tüketimi ile CH_4 üretimi gerçekleştiğinden metanlaşma tepkimesinin baskın olduğu sonucuna varılmaktadır.



Şekil 4.32 800 °C reaktör sıcaklığı, $H_2O/O_2=25$ besleme bileşimi şartlarında 890 μm ortalama parçacık boyutlu pamuk-polimer (50:50) temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri

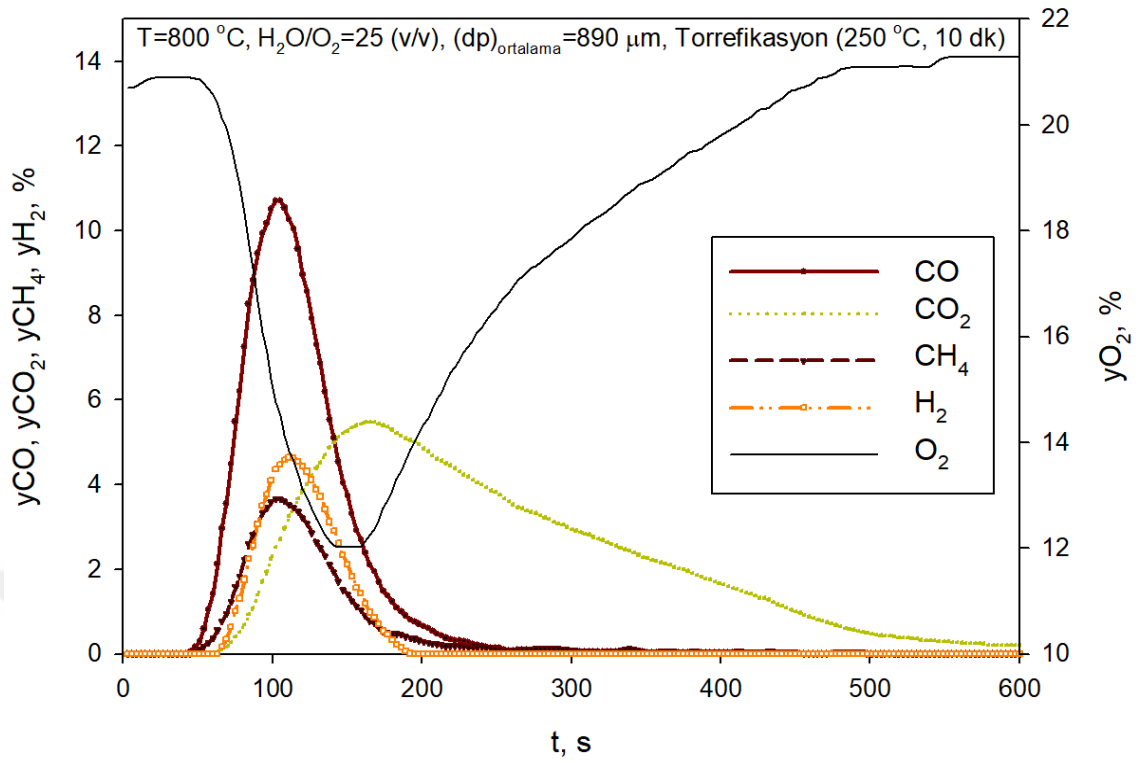


Şekil 4.33 800 °C reaktör sıcaklığı, H₂O/O₂=25 besleme bileşimi şartlarında 890 µm ortalama parçacık boyutlu pamuk-polimer (75:25) temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri

4.5.5 Torrefikasyon ön işleminin mol kesri-zaman eğrilerine etkisi

Torrefikasyon ön işlemine tabi tutulmuş tarımsal ve endüstriyel biyokütlelerin yakıt özellikleri iyileşmektedir (Cabuk vd. 2020, He vd. 2019). Gazlaştırma deneyleri; 800 °C sıcaklıkta 890 µm ortalama parçacık boyutundaki torrefike edilmiş numunenin (250 °C sıcaklıkta 10 dakika süreyle) sisteme yüklenmesi ve H₂O/O₂=25 oranında su buharı-hava karışımının beslenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Sentez gazı bileşiminin mol kesri-zaman eğrileri Şekil 4.34'te verilmiştir.

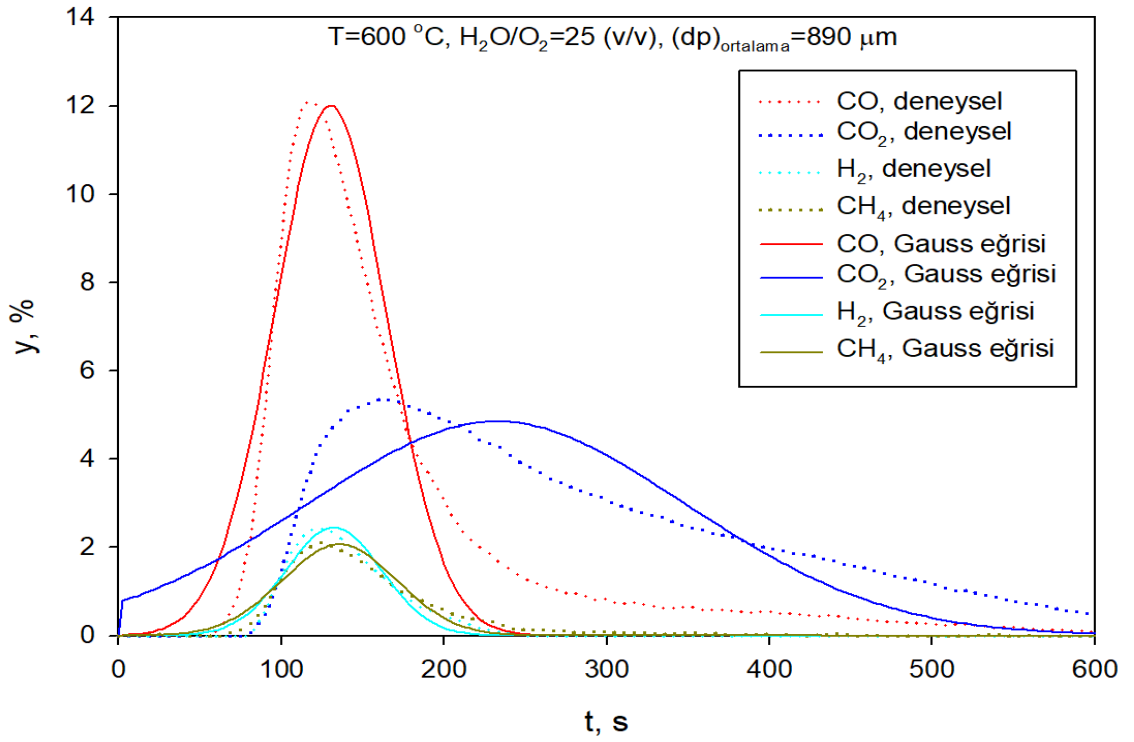
Torrefikasyon ön işlemi etkisi ile CO, CH₄ ve H₂ mol kesirleri artarken, CO₂ mol kesri azalmıştır. Numunenin torrefikasyon işlemine tabi tutulması ile H₂ ve CO mol kesirleri sırasıyla % 4,44'ten % 4,64'e ve % 9,32'den % 10,71'e yükselmiştir. CO₂ mol kesrinin azalmasında Boudouard tepkimesinin, H₂ ve CO artışında ise su-gazı ve su buharı reformasyon tepkimelerinin etkili olduğu sonucuna varılmaktadır.



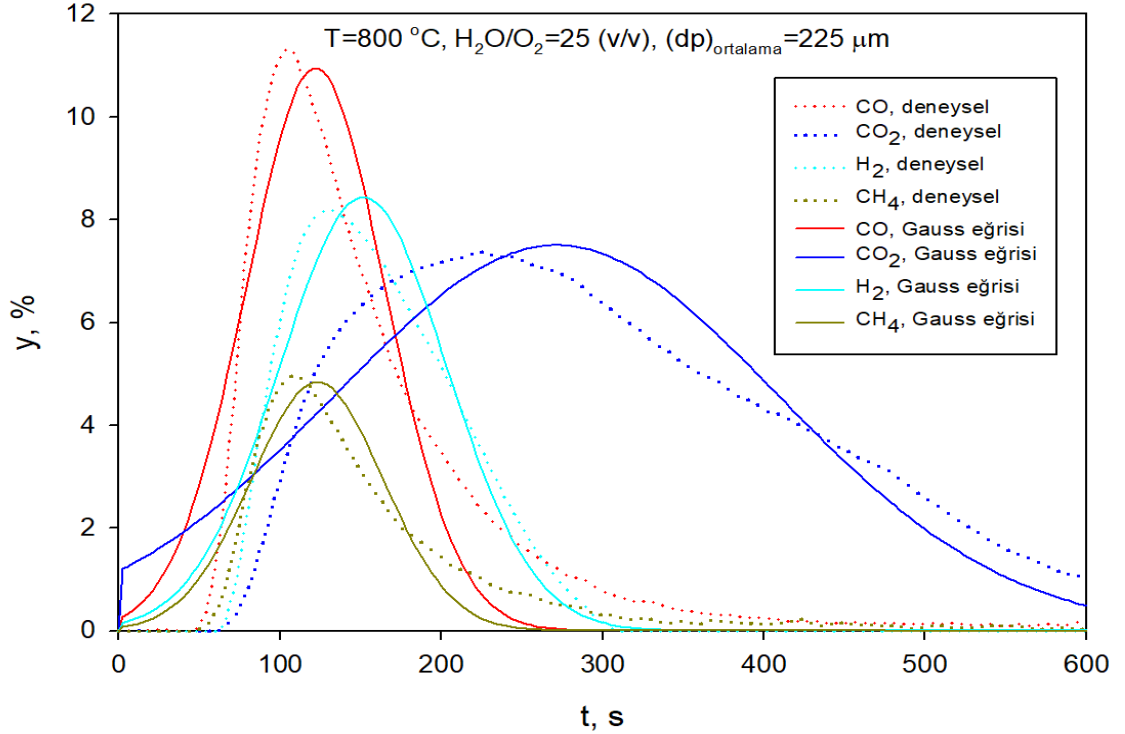
Şekil 4.34 800 °C reaktör sıcaklığı, $H_2O/O_2=25$ besleme bileşimi şartlarında 890 μm ortalama parçacık boyutlu torrefike edilmiş pamuk temelli numune için mol kesri-zaman eğrileri

4.6 Modelleme

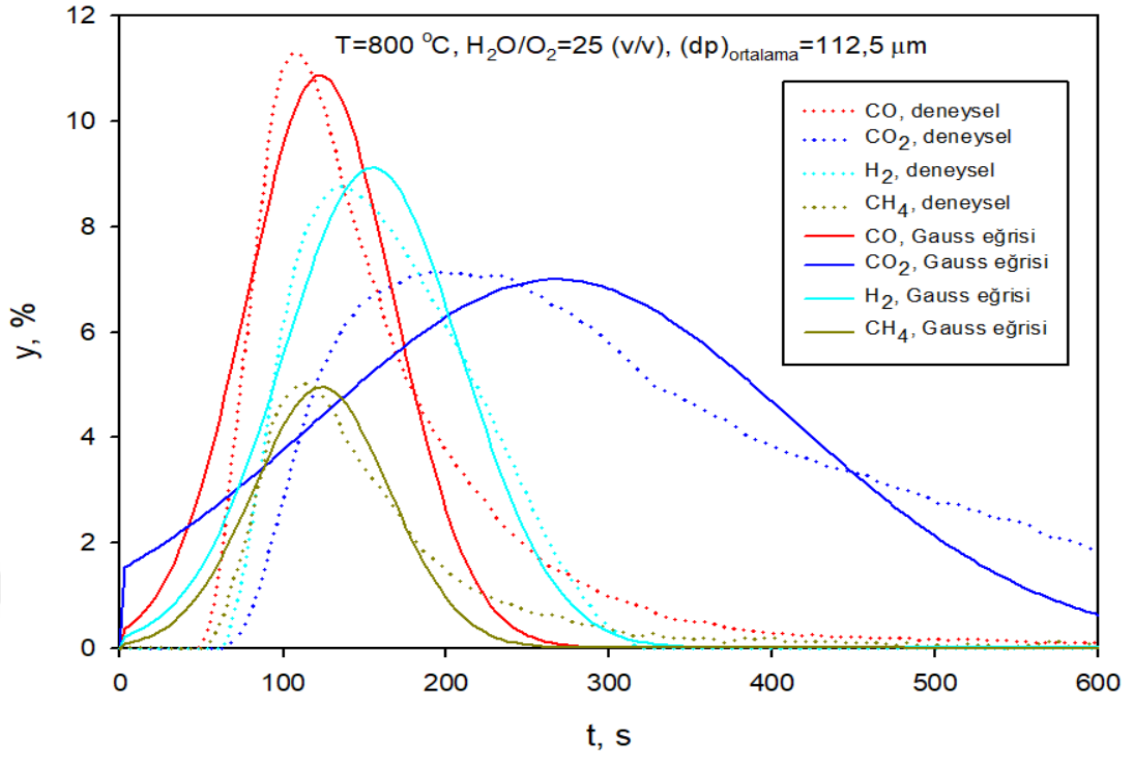
Maksimum CO, CO₂, H₂ ve CH₄ mol kesirlerin elde edildiği işletim şartlarına ait deneysel verilerdeki, deney düzeneğinden kaynaklanan kalma süresi dağılımı etkisinin giderilmesi amacıyla deneysel sonuçlardan Gauss eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.35-4.38). Gauss eğrilerinde, gaz oluşumu başlangıç sürelerinin deneysel verilere kıyasla öne geldiği, Gauss ve deneysel eğrileri piklerinin benzer olduğu görülmektedir.



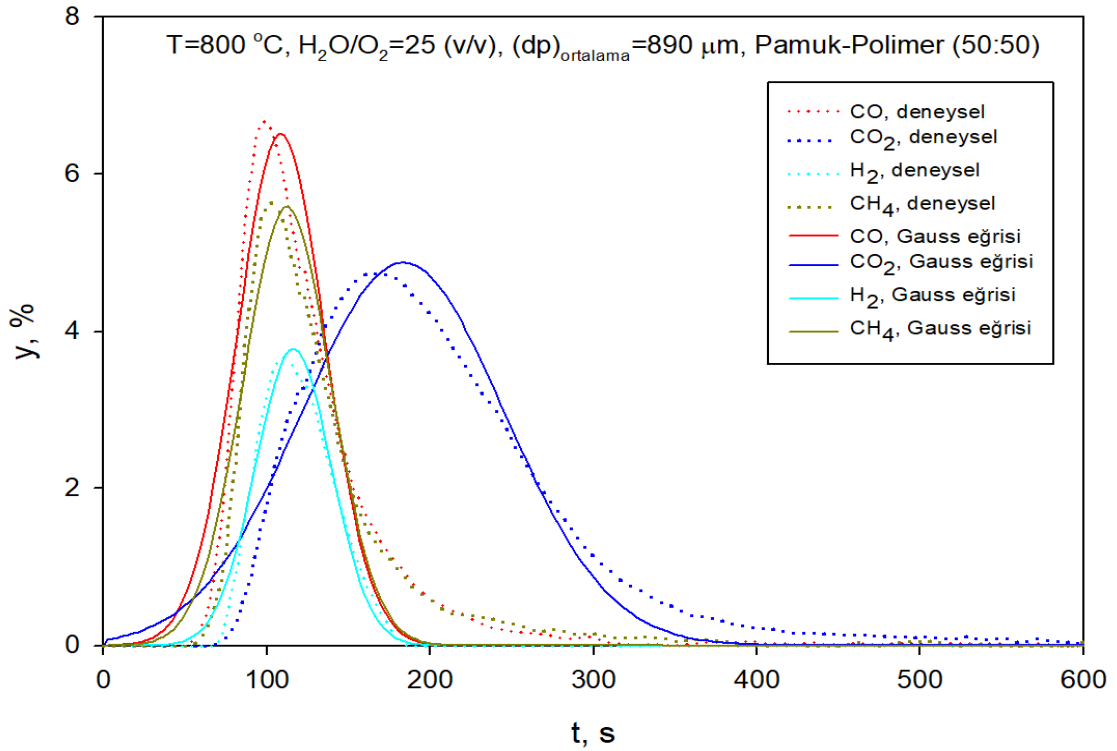
Şekil 4.35 Maksimum CO mol kesrinin elde edildiği işletme şartlarındaki deneysel sonuçlar ile Gauss eğrilerinin karşılaştırılması



Şekil 4.36 Maksimum CO₂ mol kesrinin elde edildiği işletme şartlarındaki deneysel sonuçlar ile Gauss eğrilerinin karşılaştırılması



Şekil 4.37 Maksimum H₂ mol kesrinin elde edildiği işletme şartlarındaki deneysel sonuçlar ile Gauss eğrilerinin karşılaştırılması



Şekil 4.38 Maksimum CH₄ mol kesrinin elde edildiği işletme şartlarındaki deneysel sonuçlar ile Gauss eğrilerinin karşılaştırılması

Gauss eğrilerinin değerleri ile önerilen modelden hesaplanan değerlerin kareleri farkları toplamı Çizelge 4.6'da verilmiştir. Seçilen işletim şartlarındaki değerlerin kareleri farklarının toplamaları birbirine yakın ve göreceli küçüktür. Bu değerlerin küçük olması, modelin verilerle uyumunun fazla olduğu anlamına gelmektedir.

Çizelge 4.6 Gauss eğrisi verileri ile modelden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı

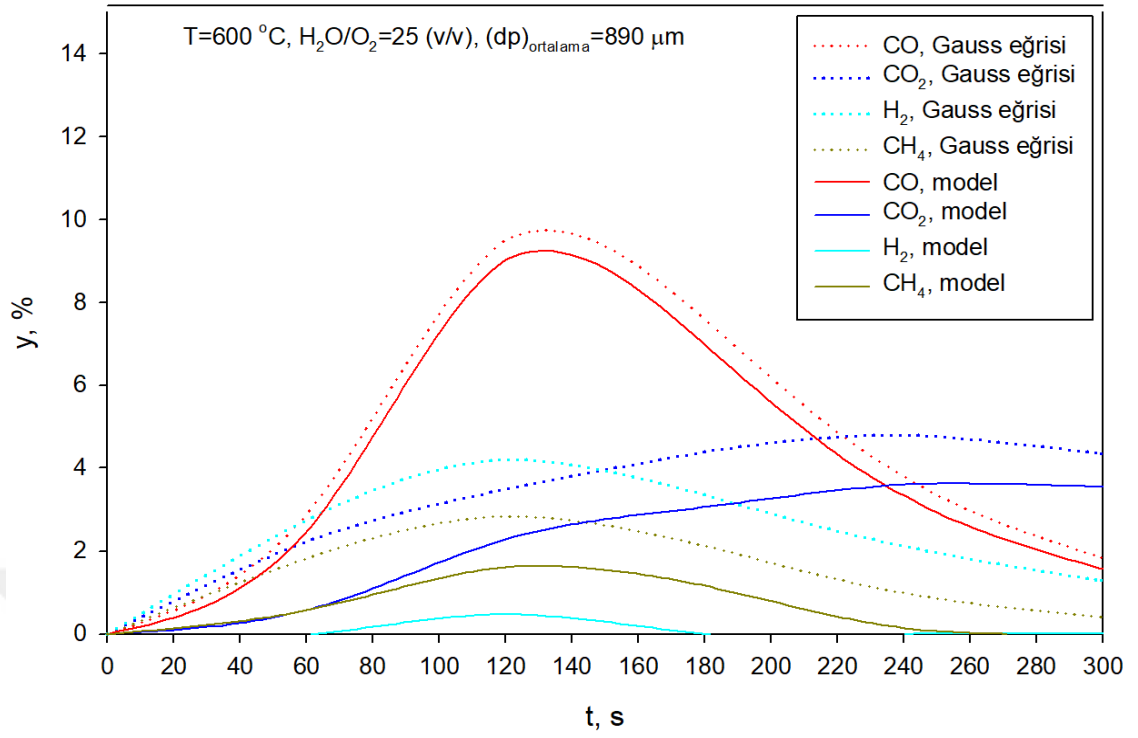
Sentez Gazı Bileşeni	Maksimum Mol Kesrine Ulaşılan Şartlar				Model ve Gauss Değerlerinin Kareleri Farkları Toplamı
	Numune Kodu	Parçacık çapı (µm)	Reaktör Sıcaklığı (°C)	Beslenen H ₂ O-O ₂ oranı	
CO	PA1	890	600	25	67,85
CO ₂	PA2	225	800	25	61,85
H ₂	PA3	112,5	800	25	63,34
CH ₄	PA1:PO1 (50:50)	890	800	25	51,29

Maksimum CO, CO₂, H₂ ve CH₄ mol kesirlerinin elde edildiği işletim şartlarında model için belirlenen hız sabitleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. En büyük hız sabitine su buharı reformasyon tepkimesi (k₅) sahip olmuştur. Bu durum, su buharı reformasyon tepkimesi ile CH₄ dönüşümünün hızlı gerçekleştiğini göstermektedir.

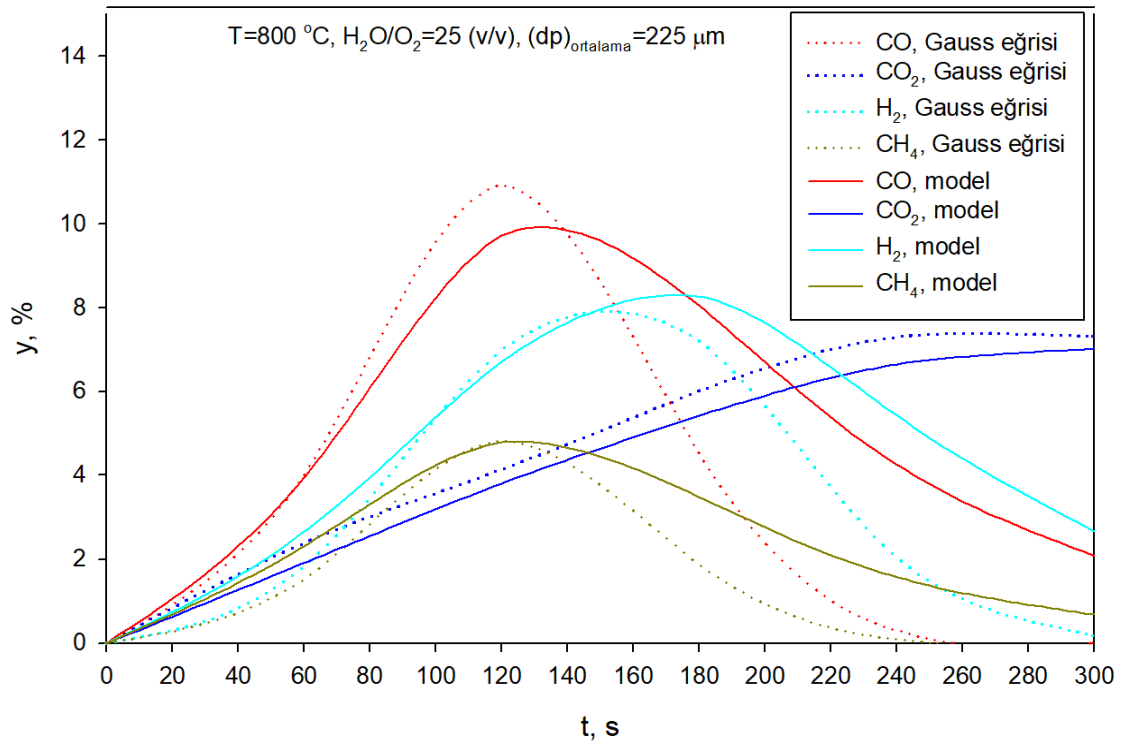
Çizelge 4.7 Farklı işletme şartlarında modelden elde edilen tepkime hız sabitleri (s⁻¹)

İşletme Şartlarında Maksimum Mol Kesrine Ulaşılan Gaz	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆	k ₇	k ₈
CO	0,00360	0,00009	0,00037	0,00018	0,09460	0,00710	0,01400	0,02520
CO ₂	0,00021	0,00078	0,00190	0,00031	0,09850	0,00660	0,01000	0,00190
H ₂	0,00030	0,00033	0,00190	0,00035	0,09750	0,00650	0,00940	0,00140
CH ₄	0,00026	0,000001	0,00014	0,00064	0,09850	0,00620	0,01020	0,00120

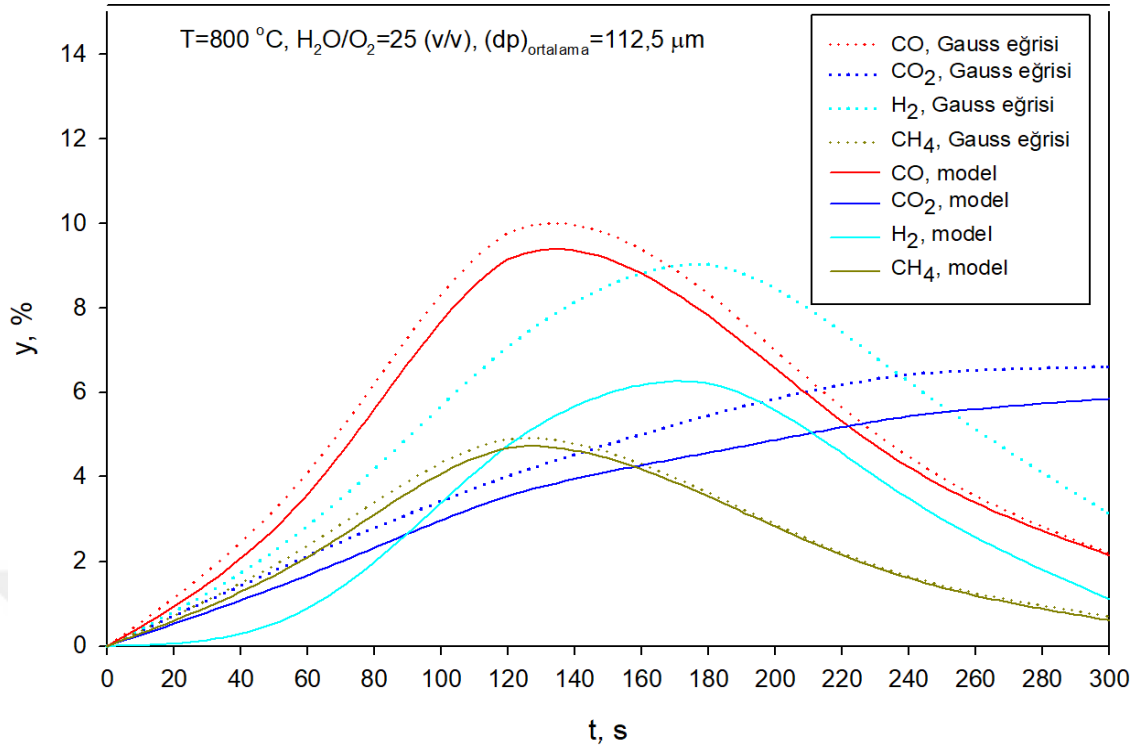
Maksimum CO, CO₂, H₂ ve CH₄ mol kesirlerinin elde edildiği işletim şartlarında, modelden elde edilen sonuçlar ile Gauss eğrilerinin karşılaştırılması Şekil 4.39-4.42'de verilmiştir.



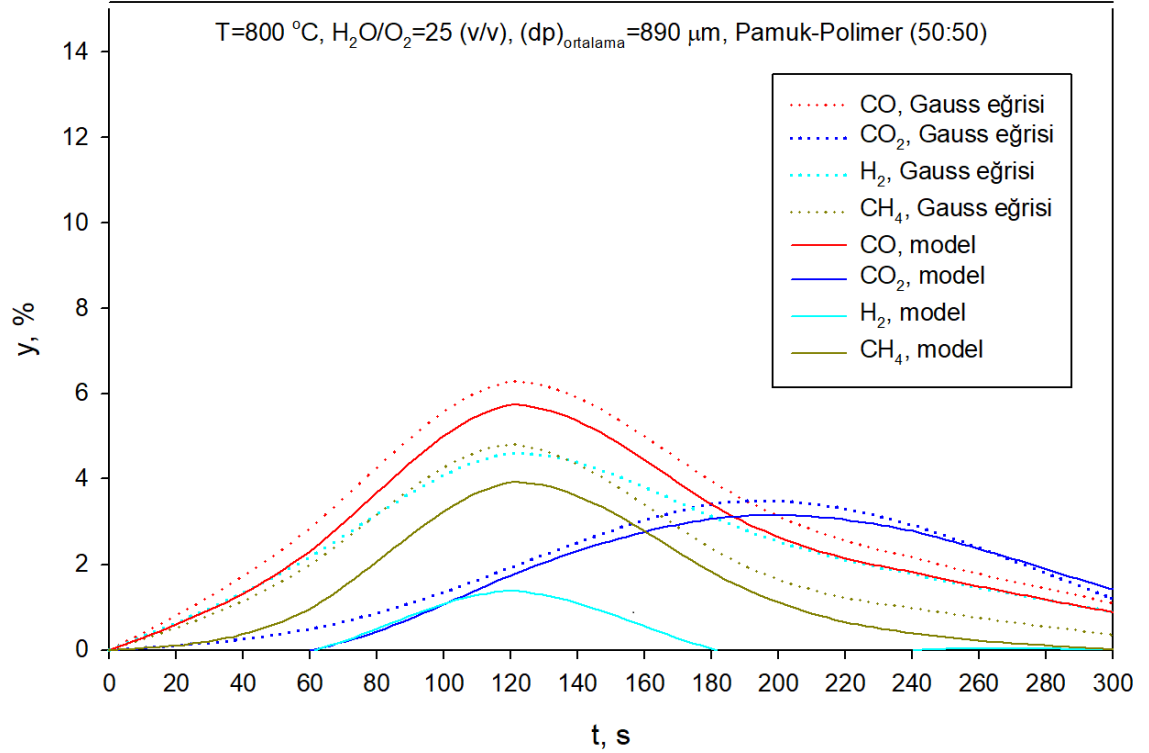
Şekil 4.39 Maksimum CO mol kesri işletim şartlarında modelden elde edilen sonuçlar ile Gauss eğrisinin karşılaştırılması



Şekil 4.40 Maksimum CO₂ mol kesri işletim şartlarında modelden elde edilen sonuçlar ile Gauss eğrisinin karşılaştırılması



Şekil 4.41 Maksimum H₂ mol kesri işletim şartlarında modelden elde edilen sonuçlar ile Gauss eğrisinin karşılaştırılması



Şekil 4.42 Maksimum CH₄ mol kesri işletim şartlarında modelden elde edilen sonuçlar ile Gauss eğrisinin karşılaştırılması

400, 500, 600, 700 ve 800 °C olmak üzere 5 farklı sıcaklıkta, 890 µm ortalama parçacık boyutunda pamuk temelli numunenin (PA1) sisteme yüklenmesi ve H₂O/O₂=25 oranında su buharı-hava karışımının beslenmesine ait işletim şartlarında model için belirlenen hız sabitleri Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Farklı sıcaklıklarda modelden elde edilen tepkime hız sabitleri (s⁻¹)

Reaktör Sıcaklığı (°C)	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆	k ₇	k ₈
400	0,00210	0,000001	0,00064	0,00008	0,07990	0,00560	0,01020	0,01110
500	0,00280	0,000001	0,00070	0,00010	0,08980	0,00630	0,01300	0,02110
600	0,00360	0,00009	0,00037	0,00018	0,09460	0,00710	0,01400	0,02520
700	0,00400	0,000001	0,00042	0,00074	0,09750	0,00720	0,01560	0,03030
800	0,00400	0,000001	0,00012	0,000002	0,09850	0,00770	0,01770	0,03530

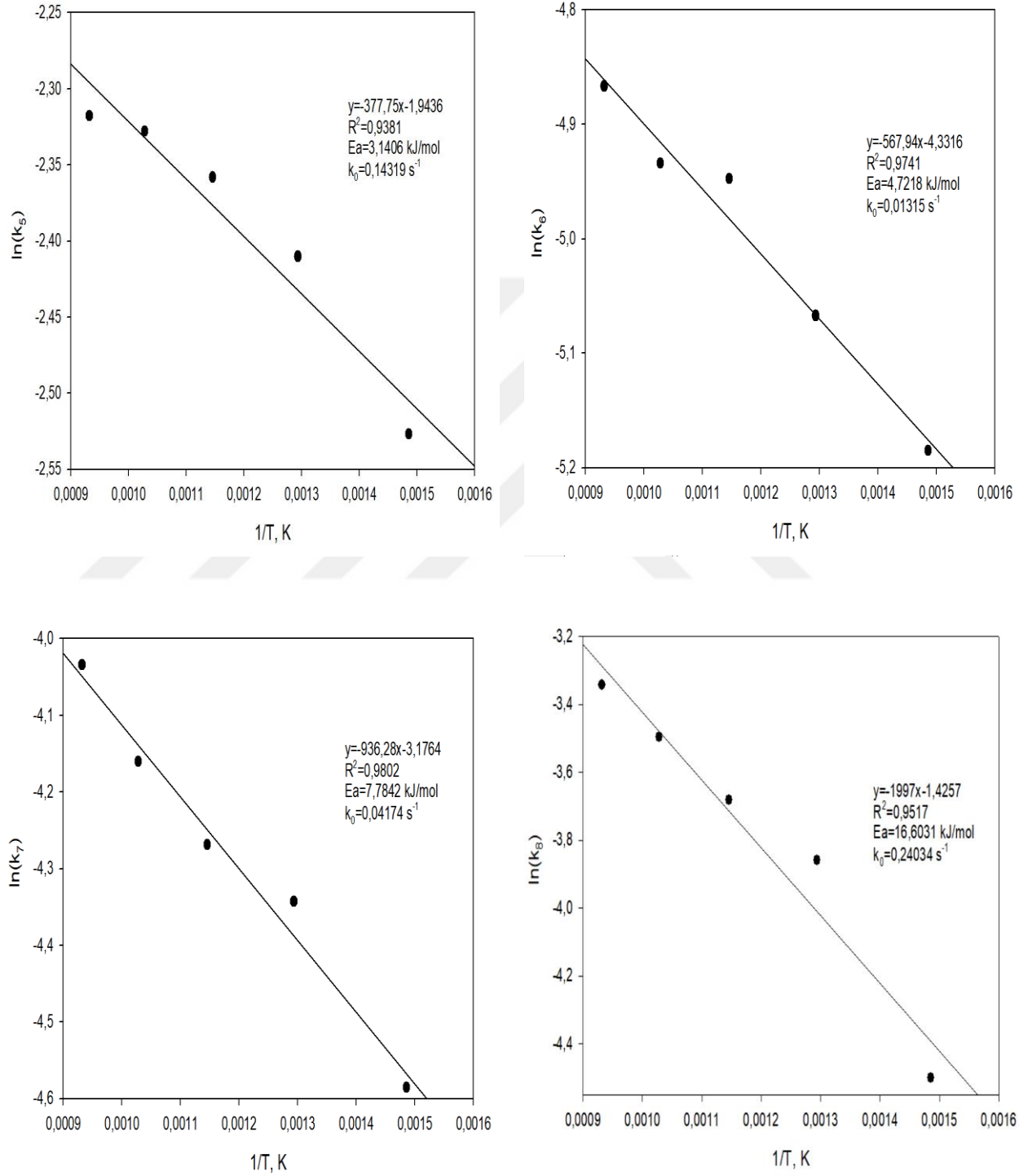
Aktivasyon enerjisinin (E_a) ve frekans faktörünün (k₀) hesaplanması amacıyla Arrhenius eşitliği ile 1/T’ye karşılık ln(k) grafiğe geçirilmiştir. Lineer doğrunun eğimi –E_a/R ve kayma ln(k₀) olarak belirlenmiştir. Hesaplanan aktivasyon enerjisi (E_a) ve frekans faktörü (k₀) değerleri Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9 Aktivasyon enerjisi (E_a) ve frekans faktörü (k₀) değerleri

	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆	k ₇	k ₈
E _a (kJ/mol)	10,26	6,12	28,50	35,78	3,14	4,72	7,78	16,60
k ₀ (s ⁻¹)	0,01370	0,00001	0,10285	0,04190	0,14319	0,01315	0,04174	0,24034

En küçük aktivasyon enerjisine su buharı reformasyon tepkimesi (k₅), temel gazlaştırma tepkimeleri içerisinde en büyük aktivasyon enerjisine metanlaşma tepkimesi (k₈) sahip olmuştur. Bu durum, CH₄ dönüşümünün hızlı ve oluşumunun ise yavaş gerçekleştiğini göstermektedir.

Su buharı reformasyon tepkimesi (k_5), su-gazı “Shift” tepkimesi (k_6), Boudouard tepkimesi (k_7) ve Metanlaşma tepkimesi (k_8) için Arrhenius grafikleri Şekil 4.43’te verilmiştir.



Şekil 4.43 Arrhenius eşitliğine göre regresyon doğruları (k_5 , k_6 , k_7 , k_8)

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Pamuk içeriği zengin banknot örneğine yapılan karakterizasyon testlerinin sonuçları, ömrünü tamamlamış pamuk içeriği zengin banknotların biyokütle çevrim yöntemlerinde kullanılmak için temel karakteristiğe sahip olduğunu ve biyokütle kaynağı olarak kullanılabileceği göstermiştir (Elbersen vd. 2017).

Banknot örneğinin elementel analiz sonuçlarının, tekstil atığı (kullanılmış pamuklu T-shirt) ve Mısır Lirası banknotları ile benzer olduğu görülmüştür. Pamuk genellikle % 88-96 oranında selüloz içeriğine sahip olup banknot numunesinin kimyasal bileşimi pamuk ve Mısır Lirası banknotlarına benzer yapıdadır. Kısa analiz sonucuna göre numune, tekstil atığına ve Mısır Lirasına benzer şekilde yüksek oranda uçucu katı madde ve sabit karbon içermektedir (Miranda vd. 2007, Yousef vd. 2020).

Banknot örneğinin ve Mısır Lirası banknotların ağır metal içeriği incelendiğinde; Cu, Al, Zn, Fe gibi ortak elementler bulunmaktadır. Bu banknotlar, tasarımlarından kaynaklanan içeriklerinin farklı olmasına bağlı olarak element ve elementlerin konsantrasyonları bazında farklılık göstermiştir (Yousef vd. 2020).

Kullanım şartlarına (iklim koşulları, kullanımı sonrasında insan sebumunun yüzeyine transfer olması vb.) bağlı olarak oluşan nem içeriği ve inorganik bileşenleri gibi nedenlerle banknot örneğinin ısı değeri tekstil atığından daha az olup pamuk tarama atığı, palmye meyvesi ve mısır koçanına yakın değerdedir (Widjaya vd. 2018, Miranda vd. 2007).

Banknot örneği; Al, Fe, Na, K, Mg, B, Cu, Ba, Zn, Co, Cr gibi elementleri içermektedir. Metal elementler genellikle mürekkeplerde, kuru mürekkebin renklendirilmesi ve görünümünün iyileştirilmesi için kullanılmaktadır (Yousef vd. 2019). Bu elementler arasında yer alan geçiş metalleri, katalizörlere benzer şekilde termokimyasal işlemlerde ürün verimini artırabilmektedir (Yousef vd. 2020). Biyokütlerde bulunan mineral maddeler genellikle; alkali (potasyum, sodyum), alkali toprak (kalsiyum-magnezyum)

ve Fe, Si, Al, Cl, P gibi diğer mineralleri içermektedir. Bazı alkali ve alkali toprak mineralleri, gazlaştırma prosesinde katalizör gibi davranmaktadır (Widjaya vd. 2018). Geçiş metali katalizörleri, yüksek katalitik aktivitelere sahip olup dioksin oluşum verimini artırarak çapraz bağlanma tepkimeleri için yaygın olarak kullanılmaktadır (Cagnetta vd. 2016, Gayakhe vd. 2018). Gazlaştırmada katalizör kullanımı sonrasında karbon dönüşümünün artışı ile katran oluşumu azalmaktadır (Kumar vd. 2009). Katran; boru hatlarının ve filtrelerin tıkanmasına neden olarak işletim maliyetlerini ve verimi olumsuz etkilemektedir. Katalitik gazlaştırma, yüksek katran dönüşümünün ve hidrojen veriminin artırılması amacıyla eş-gazlaştırmaya göre daha fazla tercih edilmektedir (Tian vd 2018). Aktif fazda Fe kullanımı; bolluğu, düşük maliyeti ve toksisitesi, katran krakingindeki yüksek verimi ve sentez gazındaki H₂ verimini artırması nedenleriyle sentez gazı üretiminde tercih edilmektedir (Xu vd. 2018, Changchun vd. 2018). Banknot örneklerinin içerdiği geçiş metallerin katalizör etkisi ile gazlaştırma deneyleri sonucunda yüksek oranlarda gaz üretiminin gerçekleştiği sonucuna varılmaktadır.

Termal analiz çalışmalarında, termal bozunma esnasında ağırlık kaybı tekstil atığına, Mısır Lirası banknotuna benzer şekilde üç aşamada gerçekleşmiştir (Miranda vd. 2007, Yousef vd. 2020)

Kissinger yöntemine göre aktivasyon enerjisi 171,13 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi, Kissinger-Akahira Sunose (KAS) ve Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemleriyle de hesaplanmış olup gerçekleşen artış ve azalma trendleri meydana gelen tepkimelerin karmaşıklığını ortaya koymaktadır.

FTIR analizi sonuçlarında ise pamuk içeriği zengin banknot örneğine ait spektrumlar, pamuk ve rejenere liflerinin karakteristik absorpsiyon bağları ile uyumludur (Nithya vd. 2011).

Akışkan yatak reaktörde farklı işletim koşullarında oluşan CO, CO₂, CH₄, H₂ ve O₂ mol kesirlerinin incelendiği deneyler sonucunda, yanma ile elektrik üretiminde, Fischer-Tropsch sentez sıvılarının üretiminde ve gaz motorları veya türbinleri ile enerji

üretiminde kullanılabilen sentez gazı elde edilmiştir (Widjaya vd. 2018, Briones-Hidrovo vd. 2021, Xu vd. 2018, Nunes 2022)

Pamuk sapının 600-800 °C sıcaklığındaki mikro akışkan yataklı reaktörde gazlaştırılması çalışmasına (Abduhani vd. 2022) benzer şekilde sıcaklık artışına bağlı olarak sentez gazının mol kesirleri artmıştır. Sentez gazı içindeki CO ve CO₂ baskınlığı ise Karatas vd. (2013) tarafından yapılan, pamuk sapının 765 °C sıcaklığında kabarcıklı akışkan yataklı gazlaştırıcıda gazlaştırılması çalışmasının sonucu ile uyumludur. Deneysel sonuçlara benzer şekilde, Maglinao vd. (2015) çalışmasında pamuk çırçır çöpünün kabarcıklı akışkan yataklı reaktörde gazlaştırılmasında sentez gazındaki CO oranı yaklaşık 760 °C'de zirveye ulaştıktan sonra azalmaya başlamıştır.

Numune parçacık boyutunun azalması ve beslenen H₂O/O₂ oranının artması ile H₂, CO₂, CH₄ ve CO mol kesirleri artmıştır. Parçacık boyutunun 890 µm'den 112,5 µm'ye azalması ile H₂ mol kesri % 4,4'ten % 8,77'ye ve CO mol kesri % 9,32'den % 11,32'ye yükselmiştir. Özellikle H₂ mol kesrinde gerçekleşen bu artış, parçacık boyutunun azalması ile daha büyük yüzey alanının, daha fazla ısıtma hızının, biyokütle ve su buharı arasındaki yüksek temas alanının ve daha yüksek tepkime hızının H₂ konsantrasyonunun artmasına katkı sağladığını göstermektedir (Ahmad vd. 2016). Beslenen parçacık boyutunun küçülmesi ile piroliz ve çar tepkimelerinde gerçekleşen iyileşme nedeniyle üretilen gazdaki CO konsantrasyonu da artmıştır (Augustine vd. 2021).

Beslenen H₂O/O₂ oranının 1'den 25'e yükselmesi ile H₂ mol kesri % 1,33'ten % 4,44'e ve CO mol kesri % 4,37'den % 9,32'ye yükselmiştir. H₂O/O₂ oranının artması ile H₂ mol kesrinin artması, gazlaştırma ajanı olarak su buharı kullanımının daha yüksek H₂ oluşumunu sağladığını gösteren çalışmalar ile uyumludur (Xu vd. 2018, Sidek vd. 2019, Situmorang vd. 2020).

Pamuk içeriği zengin numunenin polimer banknot numunesi ile eş-gazlaştırılması sonucunda H₂, CO₂ ve CO'nin mol kesirleri azalırken CH₄ mol kesri artmıştır. Toplam ürün veriminin azalmasında, polimerce zengin numune kullanımına ek olarak polimer

banknotun içeriğinin tasarımı nedeniyle pamuk banknot örneğinden farklı olmasının da etkili olduğu değerlendirilmektedir.

Torrefike edilmiş numunenin gazlaştırılması ile ham numuneye göre CO₂'in mol kesri azalırken CO, CH₄ ve H₂ mol kesirleri artmıştır. Bu durum; torrefikasyon ön işlemi ile toplam ürün veriminin arttığı çalışma (Cabuk vd. 2020) ile uyumludur. Ömrünü tamamlamış banknot atıklarının dünya genelinde dağınık ve farklı miktarlarda oluştuğu dikkate alındığında, torrefikasyon işlemi ile atığın yoğunlaştırılabileceği ve böylece ürün veriminin de artırılabilceği sonucuna varılmaktadır.

Özet olarak, farklı parametre ve işletim şartlarında gerçekleşen gazlaştırma deneylerinde yüksek oranda CO ve H₂ üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca; gerekli koşullar sağlandığında doğal gaz üretiminde kullanılabilecek CH₄ de üretilmiştir.

Maksimum H₂ mol kesri (% 8,77); 112,5 µm ortalama parçacık boyutunda pamuk temelli banknotun (PA3) 800 °C reaktör sıcaklığında sisteme yüklenmesi ve H₂O/O₂=25 oranında su buharı-hava karışımının beslenmesi ile elde edilmiştir. H₂ mol kesrinin artmasında; azalan parçacık boyutunun, artan H₂/O₂ oranının ve numunedeki pamuk içeriğinin etkili olduğu görülmektedir.

Maksimum CO mol kesri (% 12,11); 890 µm ortalama parçacık boyutunda pamuk temelli banknotun (PA1) 600 °C reaktör sıcaklığında sisteme yüklenmesi ve H₂O/O₂=25 oranında su buharı-hava karışımının beslenmesi ile elde edilmiştir. CO mol kesrinin artmasında, artan parçacık boyutunun ve H₂/O₂ oranının etkili olduğu görülmektedir.

Maksimum CH₄ mol kesri (% 5,65); 890 µm ortalama parçacık boyutunda PA1:PO1 (50:50) numunenin, 800 °C reaktör sıcaklığında sisteme yüklenmesi ve H₂O/O₂=25 oranında su buharı-hava karışımının beslenmesi ile elde edilmiştir. CH₄ mol kesrinin artmasında artan parçacık boyutunun, H₂/O₂ oranının ve numunedeki polimer içeriğinin etkili olduğu görülmektedir.

Deneysel çalışmalarda; CO, H₂ ve CH₄ gazlarına ek olarak, tam yanma ve su-gazı “Shift” tepkimeleri sonucunda CO₂ de üretilmiştir. Maksimum CO₂ mol kesri (% 7,38); 225 µm ortalama parçacık boyutunda pamuk temelli banknotun (PA2) 800 °C reaktör sıcaklığında sisteme yüklenmesi ve H₂/O₂=25 oranında su buharı-hava karışımının beslenmesi ile elde edilmiştir. Farklı bir prosesin entegrasyonu ile Boudouard tepkimesi yoluyla CO üretilerek CO₂ emisyonunun azaltılması mümkün olabilecektir.

Modelleme çalışmaları kapsamında; Gauss eğrilerinden ve modelden hesaplanan değerlerin kareleri farklarının toplamı, maksimum CO, CO₂, H₂ ve CH₄ mol kesirlerinin elde edildiği işletim şartlarında birbirine yakındır. Gazlaştırma prosesinin eş zamanlı gerçekleşen çok sayıda tepkimeden kaynaklanan karmaşıklığı dikkate alındığında, bu toplamaların nispeten küçük olması önerilen modelin deneysel sonuçlarla uyumlu olduğunu göstermektedir. Modelden elde edilen sonuçlar CO, CO₂, H₂ ve CH₄ oluşumu için teorik gidişatı sağlamaktadır. Model, maksimum mol kesirlerinin elde edildiği işletim şartları arasında en iyi uyumu; maksimum CH₄ mol kesrine ulaşılan, 890 µm ortalama parçacık boyutunda PA1:PO1 (50:50) numunenin 800 °C reaktör sıcaklığında sisteme yüklenmesi ve H₂O/O₂=25 oranında su buharı-hava karışımının beslenmesi ile göstermiştir.

Su buharı reformasyon tepkimesi (k₅), Su-gazı “Shift” tepkimesi (k₆), Boudouard tepkimesi (k₇) ve Metanlaşma tepkimesinin (k₈) sadece tersinmez basamaklarının öngörüldüğü model ile nispeten küçük kareler farkları toplamalarına ulaşılması ile bu tepkimelerdeki tersinmez basamakların, tersinir basamaklarına göre çok hızlı olduğu sonucuna varılmaktadır. En büyük hız sabitine su buharı reformasyon tepkimesinin (k₅) sahip olması ise, su buharı reformasyon tepkimesinin H₂ ve CO verimlerinin artmasındaki etkisini ve önemini ortaya koymaktadır.

Farklı sıcaklıklarda modelden elde edilen tepkime hız sabitleri kullanılarak Arrhenius eşitliği ile hesaplanan en küçük aktivasyon enerjisine su buharı reformasyon tepkimesinin (k₅) sahip olması, maksimum CO, CO₂, H₂ ve CH₄ mol kesirlerinin elde edildiği işletim şartlarında model için belirlenen en büyük hız sabitine su buharı reformasyon tepkimesinin (k₅) sahip olması ile uyumludur. Temel gazlaştırma

tepkimleri içerisinde en büyük aktivasyon enerjisine metanlaşma tepkimesinin (k_8) sahip olması ise deneysel çalışmalar sonucunda ulaşılan maksimum CH_4 mol kesrinin, CO , CO_2 ve H_2 gazlarından daha az olması ile uyumludur.

Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar, ömrünü tamamlamış pamuk içeriği zengin banknotların akışkan yatak reaktörde gazlaştırılması ile elektrik, hidrojen ve çeşitli kimyasalların üretiminde kullanılabilecek sentez gazının üretilbildiğini göstermiştir. Ömrünü tamamlamış banknot atıklarının gazlaştırılmasının; atık saha doldurma, yakma ve toprak ıslah edici gibi geleneksel bertaraf yöntemlerine alternatif olarak değerlendirilebileceği ve gazlaştırma ile bu atıkların ekonomiye etkin bir şekilde geri kazandırılabilceği anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- Abduhani, H., Tursun, Y., Zhong, M. and Huang, X. 2022. Chemical looping gasification of cotton stalk with Cu/Ni/olivine in a Micro-fluidized bed Reactor: Gaseous products distribution and kinetics. *Fuel*, 322, 124100.
- Adams, P., Bridgwater, T., Lea-Langton, A., Ross, A. and Watson, I. 2018. Biomass Conversion Technologies. *Greenhouse Gases Balances of Bioenergy Systems*, 107– 139.
- Ahmad, A. A., Zawawi, N. A., Kasim, F. H., Inayat, A. and Khasri, A. 2016. Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 1333–1347.
- Ali, D., Gadalla, M., Abdelaziz, O.Y., Hulteberg, C. and Ashour, F. 2017. Co-gasification of coal and biomass wastes in an entrained flow gasifier: Modelling, simulation and integration on opportunities. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 37, 126-137.
- AlNouss, A., McKay, G. and Al-Ansari, T. 2020. Production of syngas via gasification using optimum blends of biomass. *Journal of Clenar Production*, 242.
- Anonim. 2002. Kağıt ve karton-Gramaj tayini. TS 536. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Anonim. 2006. Çevre yönetimi-Hayat boyu değerlendirme-İlkeler ve çerçeve. TS 14040. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Anonim. 2012. Kağıt ve karton-Kalınlık, yoğunluk ve özgül hacim tayini. TS 534. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- Anonim. 2023a. Web Sitesi: <https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-elektrik>. Erişim Tarihi: 01.10.2023
- Anonim. 2023b. Web Sitesi: <https://enerji.gov.tr/eigm-yenilenebilir-enerji-kaynaklar-gunes>. Erişim Tarihi: 17.09.2023
- Anonim. 2023c. Web Sitesi: <https://enerji.gov.tr/eigm-yenilenebilir-enerji-kaynaklar-ruzgar>. Erişim Tarihi: 17.09.2023
- Anonim. 2023d. Web Sitesi: <https://enerji.gov.tr/eigm-yenilenebilir-enerji-kaynaklar-jeotermal>. Erişim Tarihi: 17.09.2023
- Anonim. 2023e. Web Sitesi: <https://www.tcmb.gov.tr/wps/wcm/connect/TR/TCMB+TR/Main+Menu/Banknotlar/Dolasimdaki+Banknotlar/6.+Tertip+Banknotlar/5+Turk+Lirasi/>. Erişim Tarihi: 17.09.2023

- Anonymous. 2010. Web Sitesi: <https://www.rt.com/business/old-money-recycle-banknote>. Erişim Tarihi: 17.09.2023
- Anonymous. 2016. Web Sitesi: <https://www.mapsofindia.com/my-india/government/what-will-the-rbi-do-with-the-old-currency-notes>. Erişim Tarihi: 17.09.2023
- Anonymous. 2019a. Web Sitesi: <https://www.iea.org/reports/renewables-information-overview/supply>. Erişim Tarihi: 17.09.2023
- Anonymous. 2019b. Web Sitesi: www.royaldutchkusters.com/blog/turning-cash-into-a-natural-resource-recycling-banknotes. Erişim Tarihi: 17.09.2023
- Anonymous. 2019c. Kömür ve Kok Üst Isıl Değer için Standart Test Yöntemi. ASTM D5865. ABD.
- Anonymous. 2021a. Web Sitesi: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021>. Erişim Tarihi: 17.09.2023
- Anonymous. 2021b. Environment Report-2021. Bank of Italy, 34p., Rome.
- Anonymous. 2021c. Kömür-Kok Analiz Numunelerinde ve Kömür-Karbon Analiz Numunelerinde Karbon-Hidrojen ve Azot Tayini için Standart Test Yöntemi. ASTM D5373. ABD.
- Anonymous. 2022a. Annual Report 2022. De La Rue plc, 160p., Hampshire.
- Anonymous. 2022b. Web Sitesi: <https://www.iea.org/energy-system/electricity>. Erişim Tarihi: 17.09.2023
- Anonymous. 2022c. The IBNS Introduction to Banknotes & Banknote Collecting. International Bank Note Society, 38p.
- Anonymous. 2022d. Web Sitesi: <https://www.uscurrency.gov/life-cycle/data/circulation>. Erişim Tarihi: 17.09.2023
- Anonymous. 2022e. Life cycle assessment of the ninth banknote series 2022. Swiss National Bank, 9p., Zurich.
- Anonymous. 2023a. Web Sitesi: <https://www.iea.org/energy-system/renewables>. Erişim Tarihi: 17.09.2023
- Anonymous. 2023b. Web Sitesi: https://www.ecb.europa.eu/stats/policy_and_exchange_rates/banknotes+coins/circulation/html/index.en.html. Erişim Tarihi: 17.09.2023
- Anonymous. 2023c. Web Sitesi: <https://www.bankofengland.co.uk/statistics/banknote>. Erişim Tarihi: 17.09.2023

- Anonymous. 2023d. Web Sitesi: <https://www.bankofengland.co.uk/faq/banknote>. Erişim Tarihi: 17.09.2023
- Anonymous. 2023e. Web Sitesi: <https://www.bnr.ro/1-leu---Nicolae-Iorga-8859.aspx>. Erişim Tarihi: 17.09.2023
- Anonymous. 2023f. Makro Termogravimetrik Analiz ile Kömür ve Kok Kısa Analizi için Standart Test Yöntemi. ASTM D7582. ABD.
- Appoloni, C. and Melquiades, F. 2014. Portable XRF and principal component analysis for bill characterization in forensic science. *Applied Radiation and Isotopes*, 85, 92–95.
- Atimtay, A. T., Kayahan, U., Unlu, A., Engin, B., Varol, M., Olgun, H. and Atakul, H. 2017. Co-firing of pine chips with Turkish lignites in 750 kWth circulating fluidized bed combustion system. *Bioresource Technology*, 224, 601–610.
- Augustine, A., Singh, C.J. and Sekhar, J. 2021. Spent tea waste as a biomass for co-gasification enhances the performance of semi-industrial gasifier working on groundnut Shell. *Biomass and Bioenergy*, 145.
- Baratieri, M., Pieratti, E., Nordgreen, T. and Grigante, M. 2010. Biomass gasification with dolomite as catalyst in a small fluidized bed experimental and modelling analysis. *Waste Biomass Valoriz*, 1, 283-291.
- Baruah, D. and Baruah, D. 2014. Modeling of biomass gasification: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 806–815.
- Bezerra, E. B., França, D. C., De Souza Morais, D. D., De Freitas Rosa, M., Morais, J. P. S., Araújo, E. M., & Wellen, R. M. R. 2017. Processing and Properties of PCL/Cotton Linter Compounds. *Materials Research*, 20(2), 317–325.
- Briones-Hidrovo, A., Copa, J., Tarelho, L. A., Gonçalves, C., Pacheco da Costa, T. And Dias, A. C. 2021. Environmental and energy performance of residual forest biomass for electricity generation: Gasification vs. combustion. *Journal of Cleaner Production*, 289, 125680.
- Cabuk, B., Duman, G., Yanik, J., and Olgun, H. 2020. Effect of fuel blend composition on hydrogen yield in co-gasification of coal and non-woody biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(5), 3435–3443.
- Cagnetta, G., Hassan, M. M., Huang, J., Yu, G. and Weber, R. 2016. Dioxins reformation and destruction in secondary copper smelting fly ash under ball milling. *Scientific Reports*, 6(1).
- Chai, Y., Gao, N., Wang, M. and Wu, C. 2020. H₂ production from co-pyrolysis/gasification of waste plastics and biomass bri novel catalyst Ni-CaO-C. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122947.

- Changchun, X., Chen, S., Soomro, A., Sun, Z. and Xiang, W. 2018. Hydrogen rich syngas production from biomass gasification using synthesized Fe/CaO active catalysts. *Journal of Energy Institute*, 91, 805-816.
- Daéid, N. 2005. Forensic Sciences: Systematic drug identification. *Encyclopedia of Analytical Science*, 471–480.
- Demirtaş, S. 2010. Avrupa Birliği ve Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynakları ve bunlardan biyokütlenin önemi. Orman Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Demirtaş, C. ve Danışmaz, M. 2016. Gazifikasyon Yöntemiyle Sentez Gazı Üretimi ve Gaz Yakma Sistemlerinde Kullanımı. *International Journal of Nuclear and Radiation Science and Technology (IJNuRaSaT)* , vol.1, no.2, 14-19.
- Dickens, B. 1985. *Intaglio Ink Considerations*. NBS Publications.
- Dincer, I. and Ozturk, M. 2021. Geothermal energy sources. *Geothermal Energy Systems*, 57–83.
- Elbersen, W., Lammens, T. M., Alakangas, E. A., Annevelink, B., Harmsen, P. and Elbersen, B. 2017. Lignocellulosic Biomass Quality. Modeling and Optimization of Biomass Supply Chains, 55–78.
- Fortier, M. O. P., Roberts, G. W., Staggs-Williams, S. M. and Sturm, B. S. 2014. Life cycle assessment of bio-jet fuel from hydrothermal liquefaction of microalgae. *Applied Energy*, 122, 73–82.
- Frončková, K. And Pražák, P. 2019. Kalman Filter and Time Series. *Proceedings of the International Scientific Conference Hradec Economic Days 2019 Part I*.
- Gayakhe, V., Bhilare, S., Yashmeen, A., Fairlamb, I. J. and Kapdi, A. R. 2018. Transition-Metal Catalyzed Modification of Nucleosides. Palladium-Catalyzed Modification of Nucleosides, Nucleotides and Oligonucleotides, 167–195.
- Geldart D. 1986. *Gas fluidization technology*. New York: John Wiley & Sons.
- George, J., Arun, P. and Muraleedharan, C. 2019. Experimental investigation on co gasification of coffee husk and sawdust in a bubbling fluidised bed gasifier. *Journal of the Energy Institute*, 92(6).
- Gollakota, A., Kishore, N. and Gu, S. 2018. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1378–1392.
- González-Vázquez, M., García, R., Gil, M., Pevida, C. and Rubiera, F. 2018. Comparison of the gasification performance of multiple biomass types in a bubbling fluidized bed. *Energy Conversion and Management*, 176, 309–323.

- Göransson, K., Söderlind, U., Engstrand, P. and Zhang, W. 2015. An experimental study on catalytic bed materials in a biomass dual fluidised bed gasifier. *Renewable Energy*, 81, 251–261.
- Grewal, M.S. and Andrews, A. P. 2001. Kalman filtering: Theory and practice using Matlab, John Wiley & Sons Inc., 401 p.
- Güler, H. 2018. Türkiye Cumhuriyet Merkez Bankası likidite yönetimi ve hane halkı banknot talebinin belirleyicileri. Doktora tezi. Gazi Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara.
- Hanegraaf, R., Larçin, A., Jonker, N., Mandley, S. and Miedema, J. 2019. Life cycle assessment of cash payments in the Netherlands. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 25(1), 120–140.
- He, Q., Guo, Q., Ding, L., Wei, J. and Yu, G., 2019. CO₂ gasification of char from raw and torrefied biomass: Reactivity, kinetics and mechanism analysis. *Bioresource Technology*, 293, 122087.
- Ishikura, T., Shinohara, H. and Tanaka, I. 1983. Behavior of fine particles in a spouted bed consisting of fine and coarse particles. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 61(3), 317–324.
- Jeremias. M., Pohorely M., Svoboda K., Manovic. V., Anthony. E.J., Skoblia, S., Beno, Z. and Syc. M. 2017. Gasification of biomass with CO₂ and H₂O mixtures in a catalytic fluidised bed. *Fuel*, 210, 605-610.
- Karakoyun, Y. ve Yumurtacı, Z. 2013. Hidroelektrik santral projelerinde çevresel akış miktarının ve çevresel etkinin değerlendirilmesi”, *Tesisat Mühendisliği Dergisi*, 1-16.
- Karatas, H., Olgun, H. and Akgun, F. 2013. Experimental results of gasification of cotton stalk and hazelnut shell in a bubbling fluidized bed gasifier under air and steam atmospheres. *Fuel*, 112, 494–501.
- Kavuştu, H. 2012. Kömürlerin tetralinde UV ışınları ve mikrodalga enerji ile sıvılaşma mekanizmalarının kesikli zaman modelleri kullanılarak belirlenmesi. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Kaya, K., Şenel, M.C. ve Koç, E. 2018. Dünyada ve Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynaklarının değerlendirilmesi. *Technological Applied Sciences*, 13(3),219-34.
- Koç, E. ve Şenel, M.C. 2013. Dünya’da ve Türkiye’de Enerji Durumu-Genel Değerlendirme. *Mühendis ve Makine Dergisi*, Cilt:54, Sayı:639, ss:32-44.
- Kozlov, A., Marchenko, O. and Solomin, S. 2019. The modern state of wood biomass gasification Technologies and their economic efficiency. *Eenergy Procedia*, 158, 1004-1008.

- Król, M., Gondko, K., Kula, A., Własiuk, P., del Hoyo-Meléndez, J. M. and Kościelniak, P. 2020. Characterization of the elemental composition of Polish banknotes by X-ray fluorescence and laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 169, 105898.
- Kumar, A., Jones, D. and Hanna, M. 2009. Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology. *Energies*, 2(3), 556–581.
- Kunii, D. and Levenspiel, O. 1969. *Fluidization Engineering*. John Wiley & Sons Inc., ABD.
- Kyrychok, T., Kyrychok, P., Havenko, S., Kibirkštis and Miliūnas, V. 2014. The influence of pressure during intaglio printing on banknotes durability. *Mechanics*, 20(3).
- La Villetta, M., Costa, M. and Massarotti, N. 2017. Modelling approaches to biomass gasification: A review with emphasis on the stoichiometric method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, 71–88.
- Lawandy, N. M. and Smuk, A. Y. 2013. Supercritical Fluid Cleaning of Banknotes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(2), 530–540.
- Luján-Ornelas, C., Mancebo del C. Sternenfels, U. and Güereca, L. P. 2018. Life cycle assessment of Mexican polymer and high-durability cotton paper banknotes. *Science of the Total Environment*, 630, 409–421.
- Maglinao, A. L., Capareda, S. C. Nam, H. 2015. Fluidized bed gasification of high tonnage sorghum, cotton gin trash and beef cattle manure: Evaluation of synthesis gas production. *Energy Conversion and Management*, 105, 578–587.
- Mallick, D., Mahanta, P. and Moholkar, V. S. 2020. Co-gasification of coal/biomass blends in 50 kWe circulating fluidized bed gasifier. *Journal of the Energy Institute*, 93(1), 99–111.
- Manandhar, A., Mousavi-Avval, S. H., Tatum, J., Shrestha, E., Nazemi, P. and Shah, A. 2022. Solid biofuels. *Biomass, Biofuels, Biochemicals*, 343–370.
- Marincovic, C., Pritchard, K., Binder, M. and da Silva, N. 2011. Life cycle assessment of Canada's polymer bank notes and cotton-paper bank notes. Final report. Bank of Canada.
- Michelin, M., Ruiz, H.A., Silva, D.P., Ruzene, D.S., Teixeira, J.A., Lourdes, M. and Polizeli, T.M. 2015. Cellulose from Lignocellulosic Waste. *Polysaccharides*, 475-511.
- Miranda, R., Sosa_Blanco, C., Bustos-Martínez, D. and Vasile, C. 2007. Pyrolysis of textile wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80(2), 489–495.

- Motta, I. L., Miranda, N. T., Maciel Filho, R. and Wolf Maciel, M. R. 2018. Biomass gasification in fluidized beds: A review of biomass moisture content and operating pressure effects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94, 998–1023.
- Nachenius, R., Ronsse, F., Venderbosch, R. and Prins, W. 2013. Biomass Pyrolysis. *Chemical Engineering for Renewables*.
- Nithya, E., Radhai, R., Rajendran, R., Shalini, S., Rajendran, V. and Jayakumar, S. 2011. Synergetic effect of DC air plasma and cellulase enzyme treatment on the hydrophilicity of cotton fabric. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1652–1658.
- Ng, R. T., Tay, D. H., Wan Ab Karim Ghani, W. A. and Ng, D. K. 2013. Modelling and optimisation of biomass fluidised bed gasifier. *Applied Thermal Engineering*, 61(1), 98–105
- Novais Rodrigues, A. R., Melquiades, F. L., Appoloni, C. R. and Marques, E. N. 2019. Characterization of Brazilian banknotes using portable X-ray fluorescence and Raman spectroscopy. *Forensic Science International*, 302, 109872.
- Nunes, L. J. 2022. Biomass gasification as an industrial process with effective proof-of-concept: A comprehensive review on technologies, processes and future developments. *Results in Engineering*, 14, 100408.
- Özata, İ. 2021. Türkiye'nin Biyokütle Enerji Potansiyeli, Mevcut Durumu ve Geleceği, TÜBA –Biyokütle Enerjisi Çalıştayı ve Paneli, 4-5 Kasım 2021.
- Paraschiv, S. 2023. Analysis of the variability of low-carbon energy sources, nuclear technology and renewable energy sources, in meeting electricity demand. *Energy Reports*, 9, 276–283.
- Polat, S. ve Pütün, A. E. 2015. Tütün tarla atığının TGA-FTIR-MS ile termal davranışının belirlenmesi. *Anadolu University Journal of Science and Technology-A Applied Sciences and Engineering*, 16(2), 211.
- Ren, J., Cao, J. P., Zhao, X. Y., Yang, F. L. and Wei, X. Y. 2019. Recent advances in syngas production from biomass catalytic gasification: A critical review on reactors, catalysts, catalytic mechanisms and mathematical models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 116, 109426.
- Rudra, S. and Jayathilake, M. 2022. Hydrothermal Liquefaction of Biomass for Biofuel Production. *Comprehensive Renewable Energy*, 165–186.
- Safarian, S., Unnþórsson, R. and Richter, C. 2019. A review of biomass gasification modelling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 110, 378–391.
- Sansaniwal, S., Pal, K., Rosen, M. and Tyagi, S. 2017. Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72, 363–384.

- Shafizadeh, A., Shahbeig, H., Nadian, M. H., Mobli, H., Dowlati, M., Gupta, V. K., Peng, W., Lam, S. S., Tabatabaei, M. and Aghbashlo, M. 2022. Machine learning predicts and optimizes hydrothermal liquefaction of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 445, 136579.
- Shonfield, P. 2013. LCA of Paper and Polymer Bank Notes: final study report for the Bank of England.
- Sidek, F. N., Abdul Samad, N. A. F. and Saleh, S. 2020. Review on effects of gasifying agents, temperature and equivalence ratio in biomass gasification process. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 863(1).
- Situmorang, Y. A., Zhao, Z., Yoshida, A., Abudula, A. and Guan, G. 2020. Small-scale biomass gasification systems for power generation (<200 kW class): A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 117, 109486.
- Skoog, D. A., Holler, F. J. and Crouch, S. R. 2016. *Principles of Instrumental Analysis*, Seventh Edition, Cengage Learning, 959p.
- Song, H., Yang G., Xue P., Li. Y., Zou. J., Wang, S., Yang. H. and Chen, H. 2022. Recent development of biomass gasification for H₂ rich gas production. *Applications in Energy and Combustion Science*, 10 (2022) 100059.
- Tian, Y., Zhou, X., Lin, S., Ji, X., Bai, J. and Xu, M. 2018. Syngas production from air-steam gasification of biomass with natural catalysts. *Science of the Total Environment*, 645, 518–523.
- Tutar, F. ve Eren, M.V. 2011. Geleceğin enerjisi: Hidrojen ekonomisi ve Türkiye. *International Journal of Economic and Administrative Studies*, Number:6 Winter.
- Uyar, T. 2017. Afşin-Elbistan linyitinin akışkan yatak reaktörde hava ile gazlaştırılması. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Valin, S., Ravel, S., Vincent, P.P., Thiery, S. and Miller, H. 2019. Fluidized bed air gasification of solid recovered fuel and woody biomass: Influence of experimental conditions on product gas and pollutant release. *Fuel*. 242, 664-672.
- Wang, X., Xiao, X., Zhang, X., Ye, H., Dong, J., He, Q. and Wu, J. 2023. Characterization and mapping of photovoltaic solar power plants by Landsat imagery and random forest: A case study in Gansu Province, China. *Journal of Cleaner Production*, 417, 138015.
- Widjaya, E. R., Chen, G., Bowtell, L. and Hills, C. 2018. Gasification of non-woody biomass: A literature review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 89, 184–193.

- Welch G. and Bishop G. 2006. An Introduction to the Kalman Filter, University of North Carolina at Chapel Hill, 16 p., Chapel Hill.
- Xu, C. C., Liao, B., Pang, S., Nazari, L., Mahmood, N., Tushar, M. S. and Ray, M. B. 2018. 1.19. Biomass Energy. *Comprehensive Energy Systems*, 770–794.
- Xue, G., Kwapinska, M., Kwapinski, W., Czajka, K. M., Kennedy, J. and Leahy, J. J. 2014. Impact of torrefaction on properties of *Miscanthus×giganteus* relevant to gasification. *Fuel*, 121, 189–197.
- Yang, N., Yang, J., Pang, M., Zhang, P., Chang, Y., Zhang, L. and Chen, Y. 2023. Decarbonization of the wind power sector in China: Evolving trend and driving factors. *Environmental Impact Assessment Review*, 103, 107292.
- Yousef, S., Hamdy, M., Tatariants, M., Tuckute, S., El-Abden, S. Z., Kliucininkas, L. and Baltusnikas, A. 2019. Sustainable industrial technology for recovery of cellulose from banknote production waste and reprocessing into cellulose nanocrystals. *Resources, Conservation and Recycling*, 149, 510–520.
- Yousef, S., Eimontas, J., Striūgas, N., Trofimov, E., Hamdy, M. and Abdelnaby, M. A. 2020. Conversion of end -of-life cotton banknotes into liquid fuel using mini-pyrolysis plant. *Journal of Cleaner Production*, 267, 121612.
- Yousef, S., Kuliešienė, N., Sakalauskaitė, S., Nenartavičius, T. and Daugelavičius, R. 2021. Sustainable green strategy for recovery of glucose from end-of-life euro banknotes. *Waste Management*, 123, 23–32.
- Zamalloa Jara, M., Luízar Obregón, C. and Araujo Del Castillo, C. 2018. Exploratory analysis for the identification of false banknotes using portable X-ray Fluorescence spectrometer. *Applied Radiation and Isotopes*, 135, 212–218.
- Zhang, Z. and Pang, S. 2019. Experimental investigation of tar formation and producer gas composition in biomass steam gasification in a 100 kW dual fluidised bed gasifier. *Renewable Energy*, 132, 416–424.
- Zhang, X. 2020. Applications of Kinetic Methods in Thermal Analysis: A Review. *Engineered Science*.

EK KALMAN FİLTRESİNİN MATLAB İLE UYGULAMASI

```
clear all
close all
dlt=2;
```

Deneysel veriler

(Örnek olarak, maksimum CO₂ mol kesri işletim şartlarında Gauss eğrisinin 0-300 s için CO, CO₂, H₂ ve CH₄ mol kesirlerine ait değerler verilmektedir.)

```

      CO    CO2    H2    CH4
z=[100      0      0      0      0
    100-10.1 4.16  2.43  1.92  1.59
    100-26.88 10.93 4.14  6.99  4.82
    100-19.26 4.32  6.05  7.12  1.78
    100-9.72  0.30  7.31  2.02  0.09
    100-7.46  0      7.32  0.14  0];
```

```
z=z';
N=size(z,2);
```

Başlangıç değerleri

x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	x9	x10	x11	x12	x13
G	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆	k ₇	k ₈

```
x1=100;x2=0;x3=0;x4=0;x5=0;x6=.0205;x7=.0092;x8=.0191;x9=.0212;x10=.099;x11=.0058;x12=.0110;x13=.0015;
```

```
H=[ 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
     0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
     0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
     0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0
     0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0];
```

```
P=[1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
    0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
    0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
    0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0
    0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0
    0 0 0 0 0 .000001 0 0 0 0 0 0 0
    0 0 0 0 0 0 .000001 0 0 0 0 0 0
    0 0 0 0 0 0 0 .000001 0 0 0 0 0
    0 0 0 0 0 0 0 0 .000001 0 0 0 0
    0 0 0 0 0 0 0 0 0 .000001 0 0 0
    0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 .000001 0 0
    0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 .000001 0
    0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 .000001]*5;
```

```

Q=[1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
    0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
    0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
    0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
    0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0
    0 0 0 0 0 .000001 0 0 0 0 0 0 0 0 0
    0 0 0 0 0 0 .000001 0 0 0 0 0 0 0 0
    0 0 0 0 0 0 0 .000001 0 0 0 0 0 0 0
    0 0 0 0 0 0 0 0 .000001 0 0 0 0 0 0
    0 0 0 0 0 0 0 0 0 .000001 0 0 0 0
    0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 .000001 0 0 0
    0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 .000001 0 0
    0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 .000001 0
    0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 .000001]*1;

```

R=eye(5);

for k=1:N

Modelin tepkime hız ifadelerinin türevleri

```

A=[1-(x6+x7+x8+x9)*dlt-0.0005*dlt 0 0 0 0 -x1*dlt -x1*dlt -x1*dlt -x1*dlt 0 0 0 0;
0 1-x11*dlt-0.0005*dlt x12*dlt 0 x10*dlt 0 0 0 x1*dlt x5*dlt -x2*dlt x3*dlt 0;
x7*dlt x11*dlt 1-x12*dlt-0.0005*dlt 0 0 0 x1*dlt 0 0 0 x2*dlt -x3*dlt 0;
x6*dlt x11*dlt 0 1-x13*dlt-0.0005*dlt x10*dlt x1*dlt 0 0 0 x5*dlt x2*dlt 0 -x4*dlt;
x8*dlt 0 0 x13*dlt 1-x10*dlt-0.0005*dlt 0 0 x1*dlt 0 -x5*dlt 0 0 x4*dlt;
0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0 0;0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0 0;0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0 0;
0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0 0;0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0 0;0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0 0;
0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 0;0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1];

```

$$\frac{1}{\tau} = \frac{Q}{V} = \frac{0,00073 \text{ L/s}}{1,4718 \text{ L}} = 0,0005 \text{ s}^{-1}$$

Tepkime hız ifadeleri

```

P=A*P*A'+Q;
xk_1=[x1-(x6+x7+x8+x9)*x1*dlt-0.0005*x1*dlt
x2+x12*x3*dlt+x9*x1*dlt+x10*x5*dlt-x11*x2*dlt-0.0005*x2*dlt
x3+x7*x1*dlt+x11*x2*dlt-x12*x3*dlt-0.0005*x3*dlt
x4+x6*x1*dlt+x11*x2*dlt+x10*x5*dlt-x13*x4*dlt-0.0005*x4*dlt
x5+x8*x1*dlt+x13*x4*dlt-x10*x5*dlt-0.0005*x5*dlt
x6
x7
x8
x9
x10
x11
x12
x13];

```

```

M=inv(H*P*H'+R);
K=P*H'*M;
P=(eye(13)-K*H)*P;
xk=xk_1+K*(z(:,k)-H*xk_1);
P=(eye(13)-K*H)*P;
xt(:,k)=xk;
x1=xk(1);x2=xk(2);x3=xk(3);x4=xk(4);x5=xk(5);x6=xk(6);x7=xk(7);x8=xk(8);x9=xk(
9);x10=xk(10);x11=xk(11);x12=xk(12);x13=xk(13);

```

```

end

```

```

N

```

```

xt(6,N)

```

```

xt(7,N)

```

```

xt(8,N)

```

```

xt(9,N)

```

```

xt(10,N)

```

```

xt(11,N)

```

```

xt(12,N)

```

```

xt(13,N)

```

Kareleri farkları toplamı

```

CB=sum((z(2,:)-xt(2,:)).^2)

```

```

CC=sum((z(3,:)-xt(3,:)).^2)

```

```

CD=sum((z(4,:)-xt(4,:)).^2)

```

```

CE=sum((z(5,:)-xt(5,:)).^2)

```

```

C=CB+CC+CD+CE

```